This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

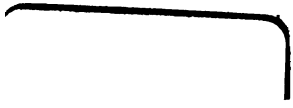
+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06275205 4



PHA
Anna'

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SIXIÈME SÉRIE.

1885.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, BOUSSINGAULT,
BERTHELOT, PASTEUR,
FRIEDEL, BECQUEREL, MASCART.

SIXIÈME SÉRIE. — TOME VI.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

1885

20047-

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

DÉTERMINATION DE L'OHM ET DE SA VALEUR EN COLONNE MERCURIELLE;

PAR MM. MASCART, F. DE NERVILLE ET R. BENOIT.

I.

EXPOSÉ DE LA MÉTHODE.

1. Afin de répondre au programme de la Commission internationale des Unités électriques, nous avons organisé une série d'expériences pour déterminer les dimensions de la colonne de mercure à zéro qui représente l'unité de résistance électrique.

La résistance absolue d'un circuit conducteur a été mesurée par la quantité d'électricité induite qui le traverse quand on le déplace dans le champ magnétique terrestre (première méthode de Weber) ou quand on le soumet à l'action d'un courant voisin (méthode de Kirchhoff). Ces deux méthodes avaient pour nous l'avantage de présenter plusieurs caractères communs et de comporter l'emploi des mêmes instruments, de manière à fournir les éléments d'un contrôle réciproque.

En outre, nous avons cherché à varier les conditions des expériences. On constate presque toujours entre les résultats fournis par un système déterminé d'expériences

un accord qui ne se retrouve pas quand on compare entre elles des séries entièrement distinctes; on doit donc se mettre en garde contre la précision apparente des nombres obtenus dans chaque cas particulier et redouter l'influence d'une erreur systématique inconnue. Pour répondre autant que possible aux objections de cette nature, nous avons construit cinq bobines, dont deux avaient plusieurs fils distincts, ce qui a fourni dix-sept combinaisons d'expériences, à vrai dire inégalement avantageuses.

Nous rappellerons brièvement la théorie des deux méthodes employées.

2. Dans la méthode de Weber, un circuit conducteur, enroulé sur un cadre, est mobile autour d'un axe vertical. Le plan moyen du circuit étant d'abord perpendiculaire au méridien magnétique, on le fait tourner brusquement de 180° autour de l'axe

Soient

S la surface du circuit;

R sa résistance totale, y compris un galvanomètre intercalé;

H la composante horizontale du magnétisme terrestre;

q la quantité d'électricité induite.

On a la relation

$$q = \frac{2HS}{R}. \tag{1}$$

D'autre part, cette quantité d'électricité est mesurée par l'impulsion imprimée à l'aiguille du galvanomètre, relié au circuit par des fils flexibles.

Soient

la constante du galvanomètre, c'est-à-dire l'action produite sur l'aiguille par un courant égal à l'unité;

h la composante terrestre au point où se trouve le galvanomètre;

θ l'angle d'impulsion, corrigé de l'amortissement;
τ la durée des oscillations infiniment petites de l'aiguille.

Si la rotation du cadre s'est effectuée pendant un temps très court par rapport à la durée des oscillations de l'aiguille, la quantité d'électricité induite est donnée par la formule

$$q = \frac{h}{g}\frac{\tau}{\pi} 2\sin\frac{\theta}{2}$$

ou, si les angles θ sont suffisamment petits,

$$q = \frac{h}{g}\frac{\tau\theta}{\pi}. \tag{2}$$

La comparaison des équations (1) et (2) donne

$$R = 2S\frac{Hg}{h}\frac{\pi}{\tau\theta}. \tag{3}$$

Pour éliminer le rapport $\frac{Hg}{h}$ et éviter le calcul de la constante galvanométrique, ainsi que la comparaison des composantes du magnétisme terrestre en deux points différents, nous profiterons de cette circonstance que les dimensions du cadre sont connues, et nous l'utiliserons pour constituer un autre galvanomètre. Supposons qu'un courant commun soit établi dans le galvanomètre et dans le cadre transformé.

En appelant

G la constante galvanométrique du cadre;
Δ la déviation dans le cadre;
δ la déviation dans le galvanomètre,

et supposant que la formule simple de la boussole des tangentes est applicable aux deux instruments, on aura

$$\frac{H}{G}\operatorname{tang}\Delta = \frac{h}{g}\operatorname{tang}\delta.$$

Pour que les déviations à comparer fussent de même

ordre, il a été souvent utile de mettre le galvanomètre en dérivation sur le circuit principal. En appelant μ le pouvoir multiplicateur du shunt employé, on a alors

$$\frac{H}{G}\operatorname{tang}\Delta = \mu\frac{g}{h}\operatorname{tang}\delta$$

ou

$$\frac{Hg}{h} = G\mu\frac{\operatorname{tang}\delta}{\operatorname{tang}\Delta}. \qquad (4)$$

En substituant cette valeur dans l'équation (3), il vient

$$R = 2GS\frac{\mu\operatorname{tang}\delta}{\operatorname{tang}\Delta}\frac{\pi}{\tau\theta}. \qquad (I)$$

3. La méthode de Kirchhoff ne diffère de la précédente qu'en ce que l'induction $2HS$ du champ terrestre est remplacée par l'induction d'un courant voisin dont on change le sens, c'est-à-dire dont l'intensité passe brusquement de $+I$ à $-I$.

En appelant M le coefficient d'induction mutuelle des deux circuits, l'induction est égale à $2MI$, et l'équation (3) devient

$$R = 2M\frac{Ig}{h}\frac{\pi}{\tau\theta}.$$

L'intensité I du courant est donnée par la déviation α de l'aiguille dans un second galvanomètre dont nous appellerons h' et g' les éléments,

$$I = \frac{h'}{g'}\operatorname{tang}\alpha,$$

ce qui donne

$$R = 2M\frac{g}{h}\frac{h'}{g'}\operatorname{tang}\alpha\frac{\pi}{\tau\theta}. \qquad (3')$$

On éliminera encore les constantes des deux galvanomètres et le rapport des composantes terrestres en observant les déviations δ et δ' produites par un courant commun ; si l'on a mis sur le premier galvanomètre pour cette

comparaison un shunt dont le pouvoir multiplicateur est μ, il en résulte

$$\frac{h'}{g'}\operatorname{tang}\delta' = \mu\frac{h}{g}\operatorname{tang}\delta$$

et, par suite,

$$\text{(II)} \qquad R = 2M\frac{\mu\operatorname{tang}\delta}{\operatorname{tang}\delta'}\operatorname{tang}\alpha\frac{\pi}{\tau\theta}.$$

4. Supposons que, dans la méthode de Weber, on emploie un cadre unique; nous désignerons par

l la longueur du fil enroulé sur la bobine;
n le nombre de tours;
a le rayon moyen $= \frac{l}{2n\pi}$.

A des termes de correction près, on a

$$G = \frac{2n\pi}{a}, \quad S = n\pi a^2$$

et, par suite,

$$GS = 2n^2\pi a = nl.$$

On peut donc écrire, au moins comme expression approchée,

$$R = 2\pi\frac{nl}{\tau}\frac{\mu}{\operatorname{tang}\Delta}\frac{\operatorname{tang}\delta}{\theta}.$$

Sous cette forme, on voit que la détermination de R se ramène à la mesure absolue de la longueur du fil enroulé et de la durée d'oscillation de l'aiguille. Quant aux déviations θ, δ et Δ, si on les évalue, comme il convient, par la réflexion d'une échelle divisée, on remarque d'abord que les lectures du galvanomètre n'introduisent que le rapport de deux angles; il ne sera donc pas utile de mesurer la distance de l'échelle au miroir avec une grande précision. La déviation Δ relative au cadre employé comme boussole existe seule; il est alors nécessaire de mesurer exactement, avec la même unité, les dimensions de l'échelle et sa distance au miroir.

5. Pour rendre possible le calcul du coefficient d'induction mutuelle M, il faut choisir des conditions particulières. On employait pour cela deux bobines concentriques de rayons différents. Considérons le cas de deux bobines simples et soient

l la longueur du fil pour la grande bobine :
n le nombre de tours ;
a le rayon moyen ;
l' la longueur du fil pour la petite bobine;
n' le nombre de tours ;
a' le rayon moyen.

A des termes de correction près, qui sont ici beaucoup plusimportants, on a

$$M = \frac{2n\pi}{a} n'\pi a'^2 = \pi \frac{n^2}{l} \frac{l'^2}{n'} = \pi \frac{n^2}{n'} \frac{l'}{l} l'.$$

La mesure de M n'exigerait donc que la mesure absolue d'une longueur l' et celle du rapport $\frac{l'}{l}$.

Quant aux angles, la formule (II) ne renferme que le rapport des déviations δ et θ du galvanomètre balistique et celui des déviations α et δ' de la boussole; il n'est donc pas nécessaire de mesurer les distances des échelles avec une grande exactitude.

Nous ferons plus loin l'étude détaillée des différentes corrections qu'il est nécessaire d'apporter à ces formules simples.

II.

DESCRIPTION DES APPAREILS.

6. Les bobines sont formées par des cadres en acajou à gorge rectangulaire, composés d'un très grand nombre de pièces assemblées les unes aux autres dans différentes directions par rapport aux fibres du bois, de manière à constituer un ensemble qui résiste mieux aux déformations

de la matière. Ces cadres avaient été tournés depuis trois ans; ils sont restés circulaires et les faces latérales parfaitement planes.

Deux grands cadres, désignés par les lettres A et B, ont les dimensions suivantes :

	cm
Rayon de la gorge.....	27
Hauteur radiale de la gorge.	3
Largeur axiale de la gorge.	5

Trois autres cadres *a*, *b*, *c* ont des dimensions à peu près moitié moindres :

	cm
Rayon de la gorge.....	14
Hauteur.....	3
Largeur.....	3

Le fil est en cuivre, d'un diamètre de $0^{mm},5$ à 1^{mm} suivant les cas, recouvert de soie blanche enduite de paraffine; les couches successives de chaque bobine ont été séparées par des bandes de papier paraffiné.

Sur les cadres A, *a*, *c* le fil était unique.

Sur le cadre B on a enroulé successivement six bobines distinctes, formées chacune de deux couches de fils et communiquant avec des bornes spéciales; nous les désignerons par les lettres B_1, B_2, B_3, ..., B_6.

Sur le cadre *b* on a enroulé de la même manière neuf bobines différentes : b_1, b_2, b_3, ..., b_9.

Les bouts de chaque fil communiquent à des bornes latérales fixées par des plaques d'ébonite sur les joues de la bobine. Ces bornes permettent d'accoupler les bobines multiples, soit en série quand on joint les fils bout à bout, soit en surface quand on réunit respectivement tous les bouts d'entrée et tous les bouts de sortie, soit partiellement suivant l'une et l'autre des deux combinaisons.

Grâce à ces dispositions, on a pu faire usage de neuf systèmes différents :

Bobine A, fil unique ;
» B, fil unique ;
» *c*, fil unique ;
» B, fils en série ;
» B, fils en surface ;
» B, fils groupés 3 par 3 en surface ;
» *b*, fils en série ;
» *b*, fils en surface ;
» *b*, fils groupés 3 par 3 en surface.

7. La mesure de la longueur du fil a été faite avec des soins particuliers, sous la tension même qu'il avait pendant l'enroulement. Le cadre était monté sur un tour horizontal muni d'un frein à ressort qui permettait la rotation dans un sens et l'enrayait complètement dans le sens inverse. A une grande distance, se trouvait la bobine de fil montée elle-même sur un axe avec un frein à poids, qui empêchait aussi la rotation dans un sens et permettait de régler la vitesse de dévidement.

Entre le cadre et la bobine était placée une règle horizontale, portant deux repères dont la distance était d'environ 28^{m}. En sortant de la bobine, le fil s'enroulait sur un système de poulies, les unes fixes, les autres mobiles, qui lui donnaient une tension constante, même quand la vitesse de dévidement était inférieure ou supérieure à la vitesse d'enroulement. L'appareil étant arrêté, le fil se trouvait tendu le long de la règle et l'on y marquait un trait à l'endroit du premier repère. Quand ce trait arrivait au second repère, on arrêtait l'enroulement et l'on marquait un nouveau trait au premier repère ; l'opération intermédiaire avait donc enroulé une longueur de fil égale à la distance des repères. Les mesures relatives aux bouts complémentaires du début et de la fin se faisaient sans difficulté.

L'axe du cadre portait un compte-tours ; mais, après

chaque couche de fils, on comptait directement, comme contrôle, le nombre de spires juxtaposées. Les couches étaient séparées les unes des autres par une feuille de papier paraffiné, et la dernière était en outre recouverte d'une couche épaisse de paraffine. Les extrémités du fil traversaient les joues de la gorge et venaient s'attacher à deux bornes latérales.

Enfin on déterminait directement le diamètre extérieur de chaque couche avec un compas d'épaisseur. Cette mesure, effectuée suivant divers diamètres, permettait de contrôler la régularité de l'enroulement.

L'appareil a été installé dans la galerie de Physique du Collège de France. Trois personnes suffisaient pour l'opération. La première faisait tourner le cadre à la main ; la deuxième réglait le dévidement d'après la hauteur de la poulie mobile, marquait les traits sur le fil au premier repère dans les moments d'arrêt et notait le nombre des traits marqués ; la troisième suivait la marche de l'expérience, ajustait les traits sur le deuxième repère, notait les traits passés, le nombre des tours de chaque couche et plaçait les bandes de papier paraffiné.

Quant à la distance des repères, elle a été mesurée plusieurs fois avec deux doubles mètres, de longueur connue, appartenant au Collège de France.

8. Pour l'application de la méthode de Weber on a employé, suivant les dimensions des bobines, deux supports différents qui permettaient de produire en un temps très court un déplacement de 180° autour d'un axe vertical.

Le petit support (*fig.* 1), destiné aux bobines de 30^{cm} de diamètre, consiste en un trépied en bois porté sur des vis calantes, de 1^{m} environ de hauteur et muni de deux planchettes. La planchette inférieure porte une crapaudine sur laquelle tourne un axe mobile dont l'extrémité supérieure traverse l'autre planchette. Une manivelle attachée à l'axe

se déplace au-dessus d'un cercle divisé mobile à volonté devant un vernier, et qui peut être fixé par trois fortes pinces de serrage. Ce cercle porte deux buttoirs à ressort sur lesquels la manivelle est forcée de s'arrêter. L'angle décrit entre les deux buttoirs est exactement de 180°.

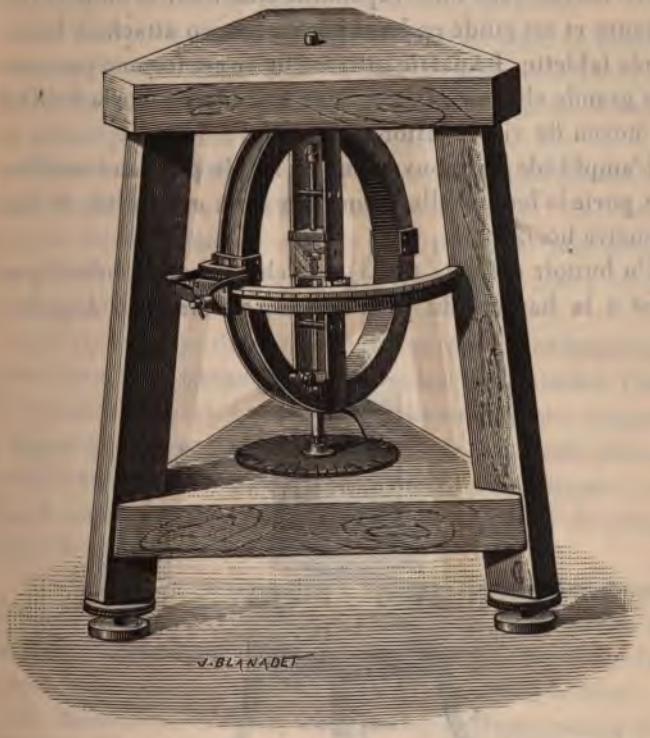
Fig. 1.

L'axe est formé dans sa partie moyenne par une sorte de grande chape en bois dans laquelle la bobine est introduite à frottement dur et solidement fixée par des goujons en cuivre. A l'intérieur de cette chape, une fois la bobine introduite et fixée, on peut attacher, au centre même de la bobine, une petite cage galvanométrique portant un aimant suspendu à un fil de cocon. Cet aimant, ordinairement immobilisé par une pince, est rendu libre chaque

fois que l'on veut transformer la bobine en boussole des tangentes. Un trou percé dans le montant de la chape permet alors de voir le miroir que porte l'aimant.

Les pieds sont portés sur des vis calantes et on rend l'axe

Fig. 2.



vertical au moyen d'un niveau à bulle d'air attaché à la manivelle. La manœuvre de l'appareil n'exige aucun effort. Un aide debout détache la manivelle du premier ressort et l'accompagne rapidement jusqu'à ce qu'elle soit en prise avec le second. Avec un peu d'habitude, l'opération s'effectue en moins d'une demi-seconde, sans le moindre choc.

La construction d'un support pour les grandes bobines

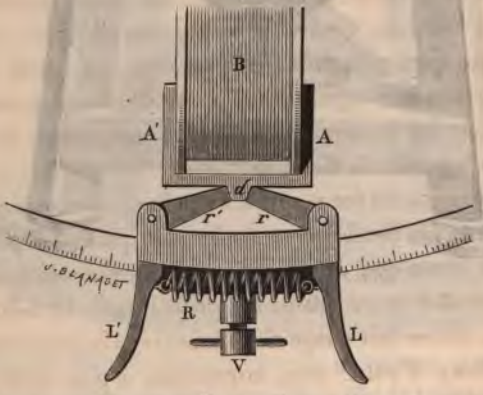
était plus difficile à réaliser. Ces bobines ayant un poids considérable (environ 20^{kg}), l'arrêt d'une semblable masse en mouvement produit un choc qui exige des organes beaucoup plus solides.

C'est encore un trépied en bois, grand et massif (*fig.* 2). L'axe tourne dans une crapaudine située sur la tablette inférieure et est guidé en haut par un goujon attaché à la seconde tablette. La partie intermédiaire est formée par une très grande chape en laiton dans laquelle on fixe la bobine au moyen de vis de laiton.

L'amplitude du mouvement est réglée par deux oreilles que porte la bobine elle-même aux deux extrémités de son diamètre horizontal.

Un buttoir spécial (*fig.* 3), attaché à un arc métallique situé à la hauteur du plan moyen, est muni de deux le-

Fig. 3.



viers d'arrêt L et L' symétriques et bandés en sens inverses par un ressort commun R.

Dans la position de repos, une des oreilles de la bobine est logée entre les leviers d'arrêt.

En dégageant un de ces leviers, on peut lancer la bobine à droite ou à gauche. Elle décrit alors une demi-circonfé-

rence; quand l'oreille opposée revient en face du buttoir, elle fait céder d'abord l'un des leviers en bandant le ressort et se trouve ensuite saisie de nouveau. Ce travail à l'arrivée a pour effet d'amortir le choc; les vibrations du support sont tout à fait insignifiantes, bien que la rotation du cadre s'effectue en moins d'une demi-seconde.

Une forte vis de pression V permet de fixer le buttoir en un point quelconque de l'arc métallique; ce dernier est divisé en millimètres, de sorte qu'on peut ramener le cadre au même point dans différentes expériences.

La tablette inférieure porte un cercle divisé devant lequel se meut une aiguille attachée au cadre; ce cercle permet de déplacer le cadre de 90°, quand on veut passer du méridien magnétique à un plan perpendiculaire ou inversement.

Les vis calantes des pieds sont naturellement beaucoup plus fortes et la chape porte un niveau pour rendre l'axe de rotation vertical. Quand la bobine est en place, on peut y loger une cage galvanométrique avec un petit aimant pour transformer l'appareil en boussole des tangentes; on fixe l'aimant au besoin en soulevant une sorte de gouttière dans laquelle il vient se loger.

Aucun organe en fer n'entre dans la construction de ces deux cadres; ils renferment seulement quelques pièces de cuivre, de sorte que le champ magnétique reste absolument invariable pour toutes les positions de la bobine.

9. Nous avons fait usage de plusieurs galvanomètres différents. Deux d'entre eux, construits à peu près sur le même modèle, sont formés de deux bobines parallèles juxtaposées, dont le diamètre intérieur est de 6^{cm}, et le diamètre extérieur de 11^{cm}. La dimension assez grande du diamètre intérieur assure au champ de ces bobines, au voisinage de l'aimant, une uniformité comparable à celle d'un champ de boussole des tangentes. Entre les deux bobines, un canal étroit laisse passer le fil de suspension de

l'aiguille. Ce fil, long de 30^{cm} à 40^{cm}, est enfermé dans un tube de verre et fixé à un petit treuil métallique.

Le troisième galvanomètre est une grande boussole des tangentes à deux bobines mobiles. Les bobines ont le même diamètre que les petits cadres décrits précédemment; la monture de la boussole permet d'y placer en outre deux de ces cadres et de porter ainsi à quatre le nombre des bobines. Grâce à cette disposition, il était possible de faire varier la sensibilité de la boussole dans de très grandes limites et de chercher expérimentalement la combinaison la plus avantageuse pour chaque cas particulier.

Enfin un quatrième galvanomètre a été improvisé sur place avec des bobines de différentes résistances ayant un diamètre d'environ 12^{cm}.

Les équipages mobiles de ces galvanomètres étaient construits de la même manière : l'aimant était composé de plusieurs lames juxtaposées de 1^{cm} à 2^{cm} de longueur, en acier fortement trempé et collés sur une feuille de métal. De l'autre côté on avait collé un petit miroir plan rectangulaire, et l'on modifiait le moment d'inertie du système par l'addition de plaques de verre ou de cuivre. Le crochet de suspension était de forme carrée, de manière à assurer au fil de cocon un point d'attache invariable.

La durée d'oscillation des équipages a varié de quatre à six secondes, avec un amortissement inférieur à un centième.

Pour éviter la présence de courants d'induction produits par les oscillations de l'aimant, toute pièce métallique a été éliminée de la construction de ces trois galvanomètres; le bâti de l'un d'eux est tout entier en ébonite, les deux autres sont construits en bois et en ébonite.

Les déviations étaient mesurées au moyen d'échelles graduées en verre, éclairées par la réflexion de la lumière du ciel. Des lunettes de dimensions convenables, les unes de 60^{cm} de longueur focale et une autre de 1^{m},20, visaient

à grande distance (de 3^m à 7^m) l'image de ces divisions dans les miroirs plans des équipages.

Les échelles étaient divisées généralement en millimètres; l'une d'elles avait des divisions au $\frac{1}{5}$ de millimètre. La précision du pointé était de $2''$ à $3''$ avec les petites lunettes et atteignait $1''$ avec la plus grande.

Nous signalerons ici un artifice expérimental qui améliore singulièrement la visée des divisions. Comme les miroirs ne sont jamais bien plans, les images n'ont pas, en général, la netteté qui correspondrait au diamètre des lunettes. On couvre l'objectif d'une fente horizontale dont la largeur est réglée expérimentalement; on conserve ainsi en entier le pouvoir optique pour des traits perpendiculaires à la fente et l'on met au point sur les traits eux-mêmes. Malgré la perte de lumière et le trouble apporté dans l'image des chiffres, les lectures se font avec une exactitude incomparablement plus grande.

Pour arrêter les oscillations et permettre de répéter les lectures, on avait installé, auprès de chaque galvanomètre, une petite bobine dans laquelle on faisait passer un courant amortisseur auxiliaire par une clef placée sous la main de l'observateur. Grâce à cette disposition, après chaque lecture, il était possible de ramener l'aiguille au repos en moins d'une minute.

10. Dans la méthode de Kirchhoff, on utilisait une grande bobine et une petite. La grande bobine était placée horizontalement sur une table, et, par des cales en bois, on réglait la petite dans une position parallèle et bien concentrique. Ce réglage, d'ailleurs, n'exige pas une rigueur absolue, parce que l'appareil est dans une situation pour laquelle le coefficient d'induction mutuelle a une valeur maximum pour un déplacement parallèle à l'axe et une valeur minimum par rapport à un déplacement perpendiculaire à l'axe.

La grande bobine formait habituellement le courant in-

ducteur, et la petite communiquait avec le galvanomètre qui donnait la mesure de la décharge induite. On peut, d'ailleurs, permuter les deux fonctions, en vertu des propriétés du coefficient M ; pour certaines combinaisons particulières, il a paru, en effet, plus avantageux de faire passer le courant inducteur dans la petite bobine.

11. Pour éliminer l'influence de la température sur les conducteurs, on avait soin de comparer la résistance du circuit induit à certaines résistances étalons, avant de faire les expériences d'impulsion, et de répéter cette comparaison aussitôt après.

Deux ponts de Wheatstone nous ont servi à cet effet. L'un d'eux, de MM. Elliot, est du modèle ordinaire dit *à cadrans ;* nous avons vérifié que ses bobines ont, à quelques dix-millièmes près, les rapports indiqués par la graduation. Il n'y a pas à se préoccuper de leur valeur absolue ni de la température du pont, puisqu'il ne servait que comme échelle de comparaison ; en outre, les résistances à comparer étant toujours voisines, il n'y avait à remplacer, d'une expérience à l'autre, que les bobines de subdivision, de sorte que l'importance relative des erreurs de la boîte devenait très faible.

Le deuxième est un pont à corde, construit par M. Carpentier avec des soins particuliers. Le fil et toutes les pièces métalliques de l'appareil sont d'un seul métal, afin d'éliminer les forces thermo-électriques des soudures et les variations de tension du fil avec les changements de température. La prise de contact sur le fil s'obtient à l'aide d'une clef spéciale assurant une pression uniforme. Un commutateur à chevilles permet d'obtenir immédiatement le retournement des branches du pont.

Le fil est en laiton de 1^{mm} environ de diamètre, sa longueur est de 1^{m}, sa résistance très sensiblement de $0^{\omega},0001$ par millimètre.

12. Les résistances étalons servant pour les comparai-

sons formaient une collection variée, dans laquelle il était facile de trouver, pour chaque cas particulier, une combinaison dont la résistance totale fût très rapprochée de celle du circuit à comparer.

Cette série de résistances comprenait :

1° 4 unités de l'Association britannique ;

2° 4 unités Siemens fournies par la maison Siemens, de Berlin ;

3° 6 résistances de mercure d'une forme spéciale.

Les étalons de l'Association britannique portent les numéros 14, 74, 75 et 76.

Le premier, n° 14, de date ancienne, sans doute en maillechort, est indiqué comme exact à la température de 15°,5.

Les trois autres, fournis par MM. Elliot, ont été contrôlés par M. Glazebrook au laboratoire de Cavendish, à Cambridge, et sont accompagnés de certificats qui donnent :

N° 74 =	1,00053 B.A.U.	à 16,6 °C	en maillechort
N° 75 =	1,00001	à 15,8	en platine-argent,
N° 76 =	1,00033	à 16,8	en platine-argent.

Les unités Siemens portent les indications suivantes :

		Coefficient de température.
N° 1206	exact à 10°	»
N° 2512	» 14,5.	0,000371
N° 2693	» 13,3.....	0,000320
N° 2704	» 15,6.....	0,000325

Pour réaliser les résistances de mercure, on a choisi des tubes thermométriques de 2^m environ de longueur et d'un diamètre de $0^{mm},1$ à $0^{mm},5$, repliés sur eux-mêmes, puis enroulés en hélice comme une bobine, de manière à occuper un très petit volume (*fig.* 4), et placés dans un bain dont on maintient la température constante en agitant le

liquide par un courant d'air. Ces tubes sont terminés, à chaque extrémité, par un grand réservoir sphérique fermé, à l'intérieur duquel pénètre une tige de platine. Les tubes

Fig. 4

ont été remplis de mercure dans le vide; ils constituent des résistances, fragiles il est vrai, mais peu encombrantes, qui restent toujours comparables et ont le même coefficient de température.

On a déterminé par des expériences spéciales la valeur de ces résistances, pour chaque température, en fonction de l'unité provisoire de l'Association Britannique. Cette unité a été comparée ensuite à la résistance d'une colonne de mercure à zéro, dont on avait déterminé les dimensions géométriques avec le plus grand soin.

13. Des essais préliminaires ont été faits au laboratoire et dans les caves du Collège de France pour étudier la marche des instruments; nous n'avons pas tardé à recon-

naître que les trépidations du sol et les perturbations du champ magnétique dues à des déplacements de fer, même à une grande distance, ne permettent aucune mesure exacte dans l'intérieur de Paris.

Les expériences définitives ont été faites à Versailles, dans le parc du Petit-Trianon. M. le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts a bien voulu mettre à notre disposition le Pavillon français, dont l'isolement et la disposition intérieure présentaient toutes les conditions désirables.

Ce pavillon se compose d'une grande salle centrale de 9^m de diamètre, de forme octogonale, éclairée par quatre grandes fenêtres et flanquée de quatre petites salles latérales.

Les appareils principaux, supports de bobines et galvanomètres, étaient installés dans la salle centrale. Les fils de communication étaient portés par un réseau en corde à 2^m de hauteur et constituant comme une immense toile d'araignée.

Dans les petites salles étaient les installations secondaires, les chronomètres, les dépôts d'appareils, etc. L'une d'elles, coupée en deux par une cloison, servait aux comparaisons de résistances : d'un côté se trouvaient les appareils de mesure, ponts, galvanomètres, etc. ; de l'autre côté de la cloison étaient les résistances étalons, dans des bains dont on déterminait avec soin la température.

Le pavillon français de Trianon renferme une assez grande quantité de fer, particulièrement aux fermetures des portes et des fenêtres ; on avait eu soin d'enlever toutes les masses un peu considérables dont la présence eût pu modifier l'homogénéité du champ terrestre.

Quant aux ferrures indispensables, on les avait conservées, mais on évitait absolument d'ouvrir une porte ou une fenêtre pendant toute la durée d'une expérience. Les expérimentateurs se dépouillaient de tout objet qui pût sembler magnétique et chaussaient des sandales de laine.

Il est impossible de se mettre à l'abri des variations du magnétisme terrestre. Toutefois ces variations sont en général assez lentes pour n'apporter aucun trouble à l'exactitude des mesures. Les résultats ne pouvaient être, de ce chef, entachés d'erreur que les jours, assez rares, où les perturbations magnétiques étaient fréquentes et rapides. Il était d'ailleurs facile de reconnaître ces orages magnétiques au seul aspect des images, car toute mesure exacte devenait alors impossible.

Pour plus de sûreté, d'ailleurs, nous recevions chaque jour les courbes de variation de la déclinaison, de l'inclinaison et de l'intensité magnétiques, enregistrées à l'observatoire du parc Saint-Maur. Toutes les fois que l'irrégularité des courbes accusait des variations pouvant mettre en doute l'exactitude des mesures, la série d'expériences correspondante était éliminée.

III.

MARCHE DES EXPÉRIENCES.

14. *Méthode de Weber.* — Il n'est pas nécessaire d'insister sur la disposition des conducteurs reliant les divers appareils entre eux. Nous ferons remarquer seulement que les fils, bien isolés par une couche de gutta-percha, étaient cordés deux à deux sur tout leur parcours; cette précaution est indispensable pour éliminer toute influence irrégulière sur les galvanomètres. Les communications des fils entre eux et les changements de circuit se faisaient par des commutateurs à godets de mercure. Pour la méthode de Weber, par exemple, un simple changement des contacts permettait :

1° De fermer le circuit induit comprenant le galvanomètre balistique;

2° De briser ce circuit en le reliant au pont de Wheatstone;

3° De relier le cadre ou le circuit total avec un commutateur à inversion pour y introduire le courant d'une pile, soit dans les opérations de réglage, soit dans les expériences relatives à la comparaison des constantes du cadre et du galvanomètre.

Une expérience complète comprenait les différentes opérations suivantes :

1° Régler le cadre;

2° Comparer aux étalons la résistance du circuit induit;

3° Observer les angles d'impulsion;

4° Déterminer la durée des oscillations de l'aiguille du galvanomètre;

5° Comparer de nouveau la résistance du circuit;

6° Comparer les constantes du cadre et du galvanomètre;

7° Mesurer les distances des échelles aux miroirs, surtout pour le cadre;

8° Déterminer la torsion des fils.

Cette série de mesures n'exigeait pas moins de deux heures et demie à trois heures; nous les passerons en revue rapidement.

1° *Réglage du cadre.* — L'ajustement du cadre sur l'axe et le réglage des ressorts pour assurer une rotation de 180° avaient été faits une fois pour toutes. Il s'agissait simplement, avant chaque expérience, de rendre l'axe vertical au moyen du niveau et des vis calantes, puis de placer le cadre dans un plan perpendiculaire au méridien magnétique. Pour régler le plan de départ, on libérait l'aimant intérieur et, visant par une lunette latérale l'image d'une échelle, on cherchait par tâtonnements la position pour laquelle un courant dans le cadre avait une action nulle sur l'aimant. Cette position s'obtenait facilement avec une approximation de 15′, plus que suffisante. Les ressorts étaient alors fixés et rendus immobiles. On notait la position du buttoir pour qu'il fût possible de

donner au cadre un déplacement de 90° et de revenir ensuite exactement à la position primitive.

2° *Comparaison de la résistance du circuit avec les étalons.* — Le pont à fil pouvait servir avec avantage quand la résistance des étalons différait extrêmement peu de celle du circuit. Dans le cas contraire, il était plus commode d'employer la boîte à cadrans : avec un rapport convenable entre les branches du pont, on mesurait alternativement la résistance du circuit et celle des étalons. Le quotient des nombres ainsi obtenus était indépendant de l'exactitude du rapport des branches et de la valeur absolue des unités de la boîte. Après élimination des fils de secours, on avait la résistance de circuit exprimée en fonction des étalons. On observait la température des étalons avant et après chaque mesure, et on les ramenait à une même température en prenant 0,00088 pour coefficient de variation des résistances à mercure, 0,00032 pour les étalons en maillechort et 0,00030 pour ceux de platine-argent. Des expériences ultérieures nous ont conduits à d'autres valeurs de ces coefficients, mais les changements de température étaient assez faibles pour qu'il ne fût pas nécessaire de modifier les calculs.

La même mesure était répétée (5°) après les expériences d'impulsion. Les deux résultats différaient extrêmement peu l'un de l'autre, et l'on en prenait la moyenne.

3° *Observation des impulsions.* — Les appareils ont toujours été combinés de façon que la mesure des angles d'impulsion pût être faite directement avec toute l'approximation nécessaire; nous n'avons jamais eu recours aux méthodes de multiplication qui rendent, sans doute, les lectures plus faciles, mais qui introduisent d'autres causes d'erreur.

L'observateur, ayant sous la main la clef du courant amortisseur, amène presque au repos l'aimant du galvanomètre, par exemple de façon que le déplacement total de

l'échelle sur le réticule de la lunette ne dépasse pas deux divisions. Il lit à haute voix les deux positions extrêmes n_0 et n_1 du réticule, qu'un assistant écrit immédiatement. Au moment où l'aimant va repasser par la position d'équilibre, il fait un top, et l'aide placé auprès du cadre produit aussi rapidement que possible une rotation de 180°; l'observateur lit alors les divisions n, n', n'', n''', ..., indiquées par le réticule pour les trois premières élongations situées d'un même côté.

Le quart de la différence de deux élongations successives, si l'amortissement est faible, est la quantité qu'il faut ajouter à la première lecture pour avoir l'impulsion corrigée. Les différences $n - n'$, $n' - n''$, $n'' - n'''$, ... sont donc sensiblement égales, mais doivent aller en diminuant. Cette lecture de plusieurs élongations successives permet de vérifier si l'on n'a pas commis une erreur sur la première. Lorsque l'oscillation initiale est de même sens que l'impulsion, on doit en retrancher la moitié de l'amplitude observée; on l'ajoute dans le cas contraire. Le nombre de divisions N qui correspondrait à la première impulsion, corrigée de l'amortissement et de l'oscillation initiale, est donc

$$N = n - \frac{n_0 + n_1}{2} \cdot \frac{n - n'}{4} \cdot \frac{n_1 - n_0}{2}.$$

On arrête alors l'aimant et l'on se prépare à l'observation d'une seconde impulsion en sens contraire. On en fait ensuite une troisième, etc. Chacune de nos séries comprenait habituellement dix observations d'impulsion.

Comme cette partie de l'expérience est la plus importante et la plus délicate, nous ne pouvons mieux en donner l'idée qu'en transcrivant une page des cahiers d'observation :

BOBINE A (17 août 1883).

	Amplitude initiale.	Position d'équilibre.	Élongations.	Impulsion réduite.
1°	534,9 -535,1	535,0	701,35-695,4 -689,4	167,95
2°	537,0 -534,8	535,9	368,85-374,9 -381,0	167,45
3°	537,0 -535,55	536,27	703,1 -697,15-691,2	167,60
4°	537,0 -536,0	536,5	369,9 -376,0 -382,0	167,60
5°	537,45-535,55	536,5	703,75-697,45-691,7	167,87
6°	537,05-536,0	536,5	369,65-375,9 -382,0	167,88
7°	537,5 -536,0	536,75	703,95-697,75-691,8	168,00
8°	537,3 -536,35	536,82	370,05-376,25-382,3	167,85
9°	537,6 -536,8	537,2	703,9 -697,8 -691,9	167,82
10°	537,65-537,05	537,35	371,0 -377,1 -383,2	167,60
			Moyenne....	162,76 ± 0,16

La durée de la rotation du cadre n'est pas $\frac{1}{5}$ du temps nécessaire pour que l'élongation soit atteinte.

L'oscillation initiale est à ajouter pour la première impulsion et à retrancher pour toutes les suivantes.

L'erreur moyenne dans cette série est d'environ $\frac{1}{1000}$.

Les observations successives montrent que la position d'équilibre s'est déplacée de 2^{mm} pendant la durée de l'expérience, ce qui correspond à un changement de 20″ à 30″ pour la déclinaison; mais, quand les variations restent dans ces limites, elles n'affectent en rien la mesure des impulsions.

4° *Durée des oscillations de l'aimant.* — Toutes les observations de temps ont été rapportées à un chronomètre de Dumas, appartenant au Ministère de la Marine, dont la marche était contrôlée deux fois par semaine d'abord, puis tous les huit jours seulement, au moyen de l'heure que l'Observatoire de Paris nous envoyait par fil télégraphique au Bureau de Versailles. La variation du chronomètre ne dépassait pas 1^s par jour; l'instrument pouvait donc servir, sans correction, à mesurer le temps avec une approximation beaucoup plus grande que celle dont nous avions besoin.

Les oscillations elles-mêmes étaient observées avec un compteur de Perrelet, muni de deux aiguilles à secondes : un top arrête l'une des aiguilles, à un second top elle reprend sa marche et se remet immédiatement en concordance avec la première. Cet instrument est d'un emploi très commode et l'on évaluait le dixième de seconde à l'estime. Sa marche n'était pas irréprochable, mais on le comparait au chronomètre avant et après la série des oscillations, ce qui donnait la correction à faire aux lectures.

Comme les amplitudes sont toujours très faibles, il faut se mettre à l'abri des variations de déclinaison, ce qui exige des précautions particulières. Après avoir donné à l'aiguille une oscillation d'amplitude convenable au moyen du courant amortisseur, l'observateur lit à haute voix deux élongations de part et d'autre. L'assistant, qui écrit les nombres, a le temps de faire la moyenne, corrigée de l'amortissement, et annonce la division qui correspond à l'équilibre. Au moment où cette division passe sur le réticule, l'observateur fait un top qui correspond au passage d'ordre zéro ; il dicte l'heure marquée par l'aiguille d'arrêt et remet l'aiguille en marche. Il fait les mêmes lectures d'élongation à la neuvième oscillation et pointe le passage de la dixième à la division qui lui a été indiquée par l'assistant. Il pointe ensuite la vingtième, la trentième, etc., jusqu'à la centième, autant du moins que les amplitudes sont restées assez grandes pour que l'observation comporte une exactitude suffisante.

L'intervalle des lectures extrêmes donne la durée totale de cent oscillations, d'où l'on déduit la durée d'une seule ; la moyenne des nombres relatifs à chaque dizaine conduit au même résultat puisque le compteur n'a pas été arrêté. Il est à remarquer que ces lectures intermédiaires n'interviennent pas en réalité dans le calcul de la durée d'oscillation ; elles servent de contrôle et permettent de vérifier si l'amplitude a une influence appréciable.

Nous citerons encore, comme exemple, les oscillations relatives à l'expérience précédente, du 17 août :

Étude de l'oscillation.

Ordre du passage.	Élongations.	Position d'équilibre.	Durée des dix oscillations.
0.....	601-474	537,0	s 69,8
10.....	589-487	537,0	69,5
20.....	580-495	537,0	69,6
30.....	573-503	537,2	69,6
40.....	567-509	537,7	69,6
50.....	562-514	537,7	69,9
60.....	558-518	537,8	69,55
70.....	555-522	538,3	69,55
80.....	552-525	538,3	
		Moyenne....	69,678

Correction du compteur..... $-0,0005$

Durée d'une oscillation..... $\tau = 6^{s},964$

Quoique cette série se trouve parmi les moins satisfaisantes, on voit cependant que l'amplitude n'a pas d'influence et que l'amortissement est assez faible pour n'exiger aucune correction.

6° *Comparaison des constantes du cadre et du galvanomètre.* — Le cadre ayant été réglé dans un plan perpendiculaire au méridien magnétique, il suffit de le faire tourner de 90°, par comparaison avec les cercles du support, pour qu'il soit dans le méridien magnétique. On libère l'aimant et l'on dispose les contacts pour faire passer un courant commun dans le cadre et le galvanomètre.

Si les deux boussoles ainsi constituées ont des sensibilités de même ordre, la comparaison peut être faite directement. Dans le cas contraire, on installe une dérivation convenable sur le fil du galvanomètre, afin que les déviations obtenues sur les deux instruments soient de grandeurs comparables.

On doit alors déterminer les résistances du shunt et du galvanomètre avant et après les observations des déviations relatives au courant commun; la moyenne de ces mesures donnera le pouvoir multiplicateur du shunt.

Des précautions particulières doivent être prises dans la comparaison des constantes galvanométriques, et cette expérience est moins facile que nous ne l'avions prévu. Il faut avoir soin, par exemple, de réunir le cadre au galvanomètre, de telle façon que les déviations produites par le courant commun aient lieu dans le même sens par rapport au méridien magnétique, sans quoi les variations de déclinaison auraient pour résultat d'augmenter l'une des déviations et de diminuer l'autre. D'autre part, au lieu d'observer la position d'équilibre, il vaut mieux renverser le sens du courant et lire les deux positions extrêmes. Chacun des observateurs étant muni d'un courant amortisseur, on amène rapidement les aimants au voisinage du repos et à un signal donné on lit, en même temps, les élongations extrêmes dans les deux instruments. Cette observation est répétée onze fois, de manière à fournir dix différences de lectures; la demi-moyenne de ces lectures donne la déviation simple qui serait due à la valeur moyenne du courant.

7° *Mesure des distances.* — Les lectures ne donnent pas directement la valeur angulaire des déviations, et il est nécessaire de connaître les distances de chaque échelle au miroir correspondant. Nous avons fait remarquer déjà que les indications du galvanomètre n'entrent dans la formule finale que par le rapport des deux angles; il n'est donc pas nécessaire de mesurer les distances de l'échelle de cet instrument avec une grande exactitude.

Pour l'échelle du cadre, la mesure doit être faite avec soin. La distance a varié, suivant les cas, de $5^{m},50$ à $6^{m},20$; or, nous avions à notre disposition une longue règle en cuivre de $3^{m},50$ environ, des règles de 2^{m} et de 1^{m}.

On installait une grande planche sur des supports convenables, de façon qu'elle fût sensiblement plane entre le miroir et l'échelle ; on plaçait les règles sur cette planche, suivant la même ligne droite, le bout de l'une d'elles affleurant à l'échelle, le bout d'une autre au fil de suspension de l'aimant; l'intervalle complémentaire entre les règles était mesuré directement. La distance, correction faite de l'épaisseur des glaces, pouvait être déterminée à moins de $0^{mm},5$, approximation bien suffisante.

8° *Torsion des fils.* — Avec ces différentes mesures, on connaissait la valeur approchée du facteur $\mu \frac{\operatorname{tang}\delta}{\operatorname{tang}\Delta}\frac{1}{\theta}$, qui entre dans l'expression (I) de la résistance R. Toutefois, on doit éliminer encore le couple de torsion des fils de suspension.

Il n'y a pas encore à se préoccuper du fil dans le galvanomètre, puisqu'il influe également sur l'impulsion θ et sur la déviation δ; la présence de ce fil équivaut à une petite augmentation de la composante horizontale du champ terrestre. Il n'en est pas de même pour le cadre, car la valeur de la composante H intervient seule dans l'effet d'induction, et cette composante est augmentée par l'effet du fil dans les expériences de comparaison. Pour déterminer la torsion du fil, on peut employer un procédé très simple : on note la position d'équilibre, puis, avec un aimant extérieur, on fait tourner l'aimant mobile d'un tour entier dans sa boîte, et on répète l'observation. La différence des deux lectures est le déplacement produit par une torsion du fil d'une circonférence entière. Si l'on appelle ε l'angle qui correspond à ce déplacement, C le couple de torsion du fil et M le moment magnétique de l'aimant, on a

$$HM\varepsilon = 2\pi C \quad \text{ou} \quad C = HM\frac{\varepsilon}{2\pi}.$$

Quand le cadre est employé comme boussole des tangentes,

on devra remplacer le moment HM de l'action de la terre sur l'aimant par

$$HM + C = HM\left(1 + \frac{\varepsilon}{2\pi}\right),$$

ou

$$H \text{ par } H\left(1 + \frac{\varepsilon}{2\pi}\right),$$

c'est-à-dire, en définitive, remplacer $\operatorname{tang}\Delta$ par

$$\left(1 + \frac{\varepsilon}{2\pi}\right)\operatorname{tang}\Delta.$$

La valeur du rapport $\frac{\varepsilon}{2\pi}$ a varié, suivant les appareils, de 0,001 à 0,00045.

Résumé des observations. — L'ensemble des observations peut être résumé de la manière suivante :

On a déterminé (2°) le rapport $\frac{R}{R_t} = \beta$ de la résistance R du circuit dans les conditions de l'expérience à la résistance R_t des étalons à une température connue t. On connaît d'autre part la valeur R_t des étalons en fonction de l'unité provisoire (B.A.U.), ce qui donne la valeur de $R = \beta R_t$, en fonction de la même unité.

Une expérience de comparaison (6°) donne $\frac{\mu \operatorname{tang}\delta}{\operatorname{tang}\Delta}$, les angles δ et Δ étant déduits des lectures des échelles et de leurs distances au miroir, et le dernier facteur $\operatorname{tang}\Delta$ étant corrigé (8°) du couple de torsion du fil.

Enfin l'angle d'impulsion θ est déduit des valeurs de N (3°) et la durée τ est donnée par l'observation des oscillations (4°), corrigée de la marche du compteur.

L'équation (I) peut s'écrire

$$(I') \qquad \frac{1}{2\pi GS} = \frac{1}{R}\frac{\mu \operatorname{tang}\delta}{\operatorname{tang}\Delta}\frac{1}{\tau\theta} = k.$$

Le second membre, que nous représenterons par k, est entièrement déterminé par les mesures électriques et ma-

gnétiques. Cette quantité k permettrait, si R était connu, de déduire de l'expérience le produit GS des deux éléments de la bobine.

15. *Méthode de Kirchhoff.* — La discussion qui précède nous permettra d'être plus bref dans l'examen des observations relatives à la méthode de Kirchhoff.

Les bobines à induction étant disposées horizontalement et à une grande distance des galvanomètres, le changement de sens du courant dans la bobine inductrice n'avait aucune influence directe sur les aimants.

Les godets de contact à mercure sont disposés de manière à permettre :

1° De fermer le circuit induit, y compris le galvanomètre balistique g;

2° De réunir le circuit inducteur au galvanomètre g' et au commutateur à inversion qui communique à la pile;

3° De joindre le circuit induit au pont de Wheatstone;

4° De réunir les deux galvanomètres g et g' au commutateur à inversion.

Une expérience complète comprend encore les opérations suivantes :

1° Centrer le cadre;

2° Comparer aux étalons la résistance du circuit induit;

3° Observer les angles d'impulsion et mesurer en même temps les déviations relatives au courant inducteur;

4° Déterminer la durée des oscillations de l'aiguille du galvanomètre balistique;

5° Comparer de nouveau la résistance du circuit;

6° Comparer les constantes des deux galvanomètres g et g';

7° Mesurer les distances des échelles.

Le centrage des cadres (1°) ne présente aucune difficulté, comme on l'a vu précédemment.

La comparaison des résistances (2° et 5°) se fait comme dans les expériences relatives à la méthode de Weber.

Pour les angles d'impulsion, deux observateurs sont nécessaires. Le second lit la déviation produite par le courant inducteur I dans le galvanomètre g', lorsque les oscillations sont réduites à une assez petite amplitude pour qu'on puisse en prendre la moyenne. Il prévient alors le premier observateur, qui permute le courant inducteur et lit les impulsions. Aussitôt après, l'aimant du galvanomètre g' est ramené au repos au moyen d'un courant amortisseur et l'on fait une seconde lecture. On renverse de nouveau le courant inducteur et l'on observe les impulsions, etc. L'opération est encore répétée dix fois. Chacun des observateurs est en repos pendant que l'autre observe; il est donc avantageux que les lectures soient faites à haute voix et transcrites à mesure par celui des deux observateurs qui n'est pas occupé.

La moyenne des expériences donne le rapport $\frac{\text{tang}\,\alpha}{\theta}$.

Nous citerons encore un exemple :

CADRE INDUCTEUR A;
CADRE INDUIT b_1 les neuf couches en surface.

Courant inducteur.

Ordre des servations.	Signe du courant.	Lectures.	Moyennes.	Différences.
0.....	+	1084,97-1085,75	1085,36	
				1063,11
1.....	—	22,05- 22,45	22,25	
				1062,05
2.....	+	1084,7 -1083,9	1084,30	
				1062,90
3.....	—	21,1 - 21,7	21,40	
				1062,15
4.....	+	1083,25-1083,85	1083,55	
				1062,58
5.....	—	20,4 - 21,55	20,97	
				1062,29
6.....	+	1083,8 -1082,72	1083,26	
				1062,99
7.....	—	21,5 - 20,05	20,27	
				1062,75
8.....	+	1083,75-1082,30	1083,02	
				1062,90
9.....	—	20,6 - 19,65	20,12	
				1062,47
10.....	+	1082,7 -1082,48	1082,59	
				1062,87
11.....	—	19,50- 19,95	19,72	
			Moyenne.....	1062,64 ± 0,3

Impulsions.

Ordre des observations.	Amplitude initiale.	Position d'équilibre.	Élongations.	Impulsion réduite.
1.....	558,9 -557,8	558,35	727,9 -721,2 -714,4	170,67
2.....	557,95-559,22	558,58	389,05-395,65-401,8	170,57
3.....	556,85-555,6	556,22	725,3 -718,7	170,13
4.....	555,75-556,15	555,95	386,95-393,6 -399,7	170,57
5.....	554,22-554,1	554,16	723,0 -716,4 -709,9	170,45
6.....	554,35-555,45	555,00	385,9 -392,3 -398,7	170,32
7.....	553,75-553,0	553,37	722,3 -715,9 -709,6	170,23
8.....	553,0 -555,65	554,32	384,25-390,8 -397,2	170,42
9.....	552,85-552,0	552,42	721,6 -715,0 -708,4	170,43
10.....	552,0 -554,2	553,10	383,15-389,8 -396,0	170,52
11.....	553,0 -549,75	551,37	721,85-715,0 -708,8	170,53
			Moyenne.....	170,43 ± 0

Toutes les oscillations initiales sont à retrancher.

Si l'on supprimait la troisième observation, qui semble erronée, sans doute à cause d'un déplacement du zéro beaucoup plus grand, on aurait comme moyenne

$$170,46 \pm 0,10.$$

Nous n'avons rien à ajouter sur l'observation des oscillations (4°).

La comparaison des constantes galvanométriques (6°) devra presque toujours se faire par l'intermédiaire d'un shunt, parce que les sensibilités des deux instruments sont très différentes. Pour faciliter cette opération, on a eu soin de disposer l'expérience de façon que toute la longueur de l'échelle (1^m) fût utilisée dans la mesure du courant inducteur et une partie beaucoup plus petite seulement dans les expériences de comparaison. Il fallait alors faire les lectures avec plus de précision, et c'est dans ce cas particulier qu'on avait recours à l'échelle divisée en cinquièmes de millimètre.

La distance des échelles (7°) est mesurée comme d'ha-

bitude, mais sans chercher une exactitude extrême, puisque les angles n'entrent dans la formule que par leurs rapports.

Enfin il n'y a pas à faire intervenir la torsion des fils de suspension.

En résumé, l'équation (II) peut se mettre sous la forme

$$\text{(II')} \qquad \frac{1}{2\pi M} = \frac{1}{R}\,\frac{\mu \operatorname{tang}\delta}{\operatorname{tang}\delta'}\,\frac{\operatorname{tang}\alpha}{\tau\theta} = k.$$

Le second membre, que nous désignerons aussi par k, est entièrement déterminé par les mesures électriques et magnétiques. La quantité k permet encore de déduire de l'expérience le coefficient d'induction mutuelle M des deux bobines, si la valeur de la résistance R est connue en unités absolues.

16. *Corrections.* — Il reste encore quelques corrections générales.

Les déviations étant mesurées par réflexion d'une échelle dans un miroir, l'expérience donne la tangente du double de la déviation.

Soient d la distance de l'échelle au miroir, x le déplacement observé et φ la déviation correspondante; on a

$$\operatorname{tang} 2\varphi = \frac{x}{d}.$$

On en déduit, abstraction faite de termes négligeables,

$$\operatorname{tang}\varphi = \frac{x}{2d}\left[1 - \left(\frac{x}{2d}\right)^2 + 2\left(\frac{x}{2d}\right)^4\right].$$

Dans le cas de la méthode de Weber, les déviations δ et δ' correspondent à des angles très petits et les deux premiers termes de la parenthèse sont suffisants.

Il en est de même dans la méthode de Kirchhoff pour l'angle δ, lu au galvanomètre balistique; mais on doit prendre la formule à trois termes pour calculer les deux angles α et Δ donnés par les déviations de la boussole des

tangentes, parce que les déviations ont quelquefois dépassé 6°.

Les formules simples supposent que la longueur de l'aimant dévié est infiniment petite et on doit tenir compte aussi de la longueur des aimants. Si l'on appelle $2l$ la distance entre les pôles de l'aimant, a le rayon moyen de la bobine et φ la déviation, le couple relatif à l'action du cadre pour l'unité de courant est

$$D_0 = \frac{2\pi}{a} 2l \cos\varphi \left[1 - \frac{3}{2^2}(1 - 5\sin^2\varphi)\frac{l^2}{a^2}\right],$$

les autres termes étant négligeables dans nos expériences.

En représentant la parenthèse par $1 - \varepsilon$, les tangentes des déviations qui entrent dans les différentes formules devront être divisées par les valeurs correspondantes de $1 - \varepsilon$.

Dans la méthode de Weber nous devons introduire trois fois cette correction.

Soient :

ε_0 et ε_δ les valeurs de ε pour les déviations o et δ du galvanomètre ;

ε_Δ la valeur qui correspond à la déviation Δ produite par le cadre.

Le second membre de l'équation (I′) doit être multiplié par le facteur

$$\frac{1 - \varepsilon_0}{1 - \varepsilon_\delta}(1 - \varepsilon_\Delta).$$

Le rapport $\frac{1 - \varepsilon_0}{1 - \varepsilon_\delta}$ est en général négligeable ; néanmoins dans quelques cas on a cru devoir le calculer. Quant au terme e_Δ, sa valeur a varié de 0,0005 à 0,001.

Dans la méthode de Kirchhoff, si nous désignons de même par ε_0 et ε_δ les corrections relatives au galvanomètre balistique, par e_Δ et e_α les corrections relatives à la bous- [illegible] le second membre de l'équation (II′)

doit être multiplié par

$$\frac{1-\varepsilon_0}{1-\varepsilon_\delta}\times\frac{1-\varepsilon_\Delta}{1-\varepsilon_\alpha}.$$

Ce facteur a toujours été d'une petitesse extrême, quoique les angles α et δ aient été souvent assez grands. La valeur maximum de ce terme de correction n'a pas atteint le demi-dix-millième.

Enfin, comme le miroir est formé par une lame de verre argentée sur sa face postérieure, il faut tenir compte de l'épaisseur e de la lame. On sait que la distance de l'échelle au miroir doit être diminuée de

$$e\left(1-\frac{1}{n}\right);$$

pour le verre, l'indice de réfraction n est sensiblement égal à $\frac{4}{3}$, de sorte que la correction est très voisine de $\frac{e}{4}$.

La même correction s'applique aux glaces que le rayon lumineux traverse sur son passage. Nous comprendrons donc dans la valeur de e la mesure des épaisseurs des différentes glaces traversées par les rayons lumineux.

III.

CALCUL DES ÉLÉMENTS DES BOBINES.

17. *Méthode de Weber.* — Considérons d'abord le cas d'une bobine à fil unique, et appelons

l la longueur du fil;
n le nombre des spires;
a le rayon moyen : $2n\pi a = l$;
$2b$ l'épaisseur totale de la couche de fil parallèlement à l'axe, c'est-à-dire la longueur de la gorge;
$2c$ l'épaisseur de la couche dans le sens du rayon.

Comme les dimensions b et c ne donneront lieu qu'à des termes de correction très petits et que l'enroulement

des fils a été fait avec grand soin, on peut, sans erreur sensible, supposer que cet enroulement est homogène.

Si les quatrièmes puissances des rapports $\frac{b}{a}$ et $\frac{c}{a}$ sont négligeables, ce qui a lieu, le rayon a_1 du cercle moyen et le rayon a_2 d'action moyenne peuvent être déduits très simplement du rayon moyen a par les expressions

$$a_1^2 = a^2\left(1+\frac{1}{3}\frac{c^2}{a^2}\right),$$

$$a_2 = a\left(1+\frac{1}{2}\frac{b^2}{a^2}-\frac{1}{3}\frac{c^2}{a^2}\right).$$

Comme on a, d'autre part,

$$S = n\pi a_1^2,$$

$$G = \frac{2n\pi}{a_2},$$

il en résulte

$$\frac{1}{2\pi GS} = \frac{1}{2\pi^2 nl}\left(1+\frac{1}{2}\frac{b^2}{a^2}-\frac{2}{3}\frac{c^2}{a^2}\right) = k'.$$

Le second membre de cette équation, que nous désignerons par k', est donc facile à calculer par les dimensions de la bobine, que nous supposerons exprimées en centimètres. Si l'unité (B.A.U.) de l'Association britannique qui nous a servi dans les expériences était égale à la valeur théorique de l'*ohm* 10^9 C.G.S., les valeurs numériques de k déduit de l'expérience et de k' déduit des mesures directes seraient égales, ce qui n'a pas lieu.

Au facteur près 10^9, le quotient $\frac{k'}{k}$ donne le rapport de l'ohm théorique à la valeur de l'unité (B.A.U.)

18. Lorsque la bobine est formée de plusieurs fils groupés de différentes manières, il faut calculer la surface S équivalente au système des bobines et l'action résultante G. La théorie ne présente aucune difficulté, si l'on remarque que les quantités d'électricité qui correspondent aux courants induits se partagent dans les circuits dérivés

suivant la même loi que les courants permanents, lorsque les intensités initiale et finale sont nulles. On peut alors combiner les surfaces des bobines comme on le ferait pour les forces électromotrices des piles ordinaires.

Supposons que la bobine renferme différents fils dont les surfaces et les résistances sont respectivement

$$S_1, S_2, S_3, \ldots, S_p, \quad \text{et} \quad R_1, R_2, R_3, \ldots, R_p.$$

Soient S la surface équivalente au système de bobines, r la résistance extérieure aux bobines, R la résistance composée totale du système.

D'après la remarque faite précédemment, nous pouvons remplacer dans les calculs les surfaces tournantes $S, S_1, S_2, \ldots$ par des forces électromotrices $E, E_1, E_2, \ldots$, proportionnelles à ces surfaces, et appliquer au système les formules démontrées pour les courants continus.

En supposant qu'un régime permanent soit établi dans ces conditions, désignons par $i_1, i_2, \ldots, i_n$ les intensités des courants traversant les bobines $S_1, S_2, \ldots, S_n$, et par I le courant total.

On a pour chaque circuit particulier

$$\begin{aligned}
E_1 &= i_1 R_1 + I r, & \frac{E_1}{R_1} &= i_1 + \frac{I r}{R_1},\\
E_2 &= i_2 R_2 + I r, & \frac{E_2}{R_2} &= i_2 + \frac{I r}{R_2},\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots & &\\
E_p &= i_p R_p + I r, & \frac{E_p}{R_p} &= i_p + \frac{I r}{R_p}.
\end{aligned}$$

En ajoutant ces équations membre à membre, il vient

$$\sum \frac{E_1}{R_1} = I\left(1 + r \sum \frac{1}{R_1}\right).$$

On a d'ailleurs

$$R = r + \frac{1}{\sum \frac{1}{R_1}}$$

et, par suite,

$$\sum \frac{E_1}{R_1} = IR \sum \frac{1}{R_1},$$

$$E = IR = \frac{\sum \frac{E_1}{R_1}}{\sum \frac{1}{R_1}}.$$

Remplaçons maintenant les forces électromotrices fictives par les surfaces qui leur sont proportionnelles, ce qui donne

$$S = \frac{\sum \frac{S_1}{R_1}}{\sum \frac{1}{R_1}}$$

et posons

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \ldots + \frac{1}{R_p},$$

la surface équivalente au système a pour expression

$$S = \rho\left(\frac{S_1}{R_1} + \frac{S_2}{R_2} + \ldots + \frac{S_p}{R_p}\right).$$

Désignons, de même, par $G_1, G_2, \ldots, G_p$ les constantes galvanométriques des différentes bobines et par G la constante de l'ensemble. Si I est l'intensité du courant total $I_1, I_2, \ldots, I_p$ les intensités dans chaque bobine, l'action résultante sur l'aimant est égale à la somme des actions composantes :

$$IG = I_1 G_1 + I_2 G_2 + \ldots + I_p G_p.$$

On a d'autre part, d'après la loi des courants dérivés,

$$I_1 R_1 = I_2 R_2 = \ldots = I_p R_p,$$

ou

$$\frac{I_1}{\frac{1}{R_1}} = \frac{I_2}{\frac{1}{R_2}} = \ldots = \frac{I_p}{\frac{1}{R_p}} = \frac{I}{\sum \frac{1}{R_1}}$$

et, par suite,

$$I_1 G_1 = \frac{IG_1}{R_1 \sum \frac{1}{R_1}},$$

$$I_2 G_2 = \frac{IG_2}{R^2 \sum \frac{1}{R_1}},$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$I_p G_p = \frac{IG_p}{R_p \sum \frac{1}{R_1}}.$$

En ajoutant toutes ces équations, il vient

$$IG = I \frac{\sum \frac{G_1}{R_1}}{\sum \frac{1}{R_1}};$$

la constante résultante aura donc pour valeur

$$G = \rho \left(\frac{G_1}{R_1} + \frac{G_2}{R_2} + \ldots + \frac{G_p}{R_p} \right).$$

Les expressions de la surface résultante et de la constante galvanométrique ont une forme analogue, lorsque les fils sont groupés partiellement en série et en surface. Supposons, par exemple, que neuf bobines distinctes soient réunies trois par trois en surface et les trois groupes en série. Il suffit de remarquer que la surface et la constante galvanométrique résultantes d'un système de bobines quelconques associées en tension sont respectivement égales à la somme des surfaces et des constantes de chacune des bobines composantes, quelle que soit d'ailleurs la complexité de chacune de ces bobines.

En posant

$$\frac{1}{\rho_1} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3},$$

$$\frac{1}{\rho_2} = \frac{1}{R_4} + \frac{1}{R_5} + \frac{1}{R_6},$$

$$\frac{1}{\rho_3} = \frac{1}{R_7} + \frac{1}{R_8} + \frac{1}{R_9},$$

on aura

$$S = \rho_1\left(\frac{S_1}{R_1} + \frac{S_2}{R_2} + \frac{S_3}{R_3}\right) + \rho_2\left(\frac{S_4}{R_4} + \frac{S_5}{R_5} + \frac{S_6}{R_6}\right) + \rho_3\left(\frac{S_7}{R_7} + \frac{S_8}{R_8} + \frac{S_9}{R_9}\right),$$

$$G = \rho_1\left(\frac{G_1}{R_1} + \frac{G_2}{R_2} + \frac{G_3}{R_3}\right) + \rho_2\left(\frac{G_4}{R_4} + \frac{G_5}{R_5} + \frac{G_6}{R_6}\right) + \rho_3\left(\frac{G_7}{R_7} + \frac{G_8}{R_8} + \frac{G_9}{R_9}\right).$$

Si toutes les bobines élémentaires ont le même fil, on peut remplacer les résistances, qui n'interviennent que par leurs rapports, par les longueurs des fils correspondants.

Dans les cas qui nous occupent, les dimensions b et c seront les mêmes pour toutes les bobines élémentaires. D'un autre côté, les termes de correction qu'ils apportent sont très petits; on peut les considérer comme constants, à condition de remplacer a par le rayon moyen de la bobine totale.

Désignant par $l_1, l_2, l_3, \ldots, l_p$ les longueurs des différents fils, nous poserons, pour le groupement des bobines en surface,

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{l_1} + \frac{1}{l_2} + \ldots + \frac{1}{l_p}.$$

Il vient alors

$$S = \frac{\lambda}{2}\left(1 + \frac{1}{3}\frac{c^2}{a^2}\right)\Sigma a,$$

$$G = \lambda\left(1 - \frac{1}{2}\frac{b^2}{a^2} + \frac{1}{3}\frac{c^2}{a^2}\right)\sum\frac{1}{a^2},$$

Σa et $\sum\frac{1}{a^2}$ désignant les sommes relatives aux rayons moyens des différentes bobines; il en résulte

$$k' = \frac{1 + \frac{1}{2}\frac{b^2}{a^2} - \frac{2}{3}\frac{c^2}{a^2}}{\pi\lambda^2\,\Sigma a\sum\frac{1}{a^2}}.$$

Pour neuf bobines groupées trois par trois, en posant

$$\frac{1}{\lambda_1} = \frac{1}{l_1} + \frac{1}{l_2} + \frac{1}{l_3},$$
$$\frac{1}{\lambda_2} = \frac{1}{l_4} + \frac{1}{l_5} + \frac{1}{l_6},$$
$$\frac{1}{\lambda_3} = \frac{1}{l_7} + \frac{1}{l_8} + \frac{1}{l_9},$$

on trouverait de même

$$k' = \frac{1 + \frac{1}{2}\frac{b^2}{a^2} - \frac{2}{3}\frac{c^2}{a^2}}{\pi(\lambda_1\Sigma_1 a + \lambda_2\Sigma_2 a + \lambda_3\Sigma_3 a)\left(\lambda_1\sum_1\frac{1}{a^2} + \lambda^2\sum_2\frac{1}{a^2} + \lambda_3\sum_3\frac{1}{a^2}\right)}.$$

La somme Σ_1 comprend les trois termes du premier groupe de bobines en surface; les sommes Σ_2 et Σ_3 se rapportent aux deux autres groupes.

19. *Méthode de Kirchhoff.* — Le coefficient d'induction mutuelle M de deux cercles parallèles et de même axe, de rayon a et a', peut être calculé à l'aide des fonctions elliptiques. En désignant par x la distance des plans des deux cercles, et posant

$$\sin^2\gamma = \frac{4aa'}{(a+a')^2+x^2},$$

on a

$$\frac{M}{4\pi\sqrt{aa'}} = \frac{1}{\sin\gamma}[2E - (1+\cos^2\gamma)F],$$

F et E désignant des intégrales elliptiques complètes de première et de seconde espèce au module $\sin\gamma$.

Le second membre de cette équation est une fonction de l'angle γ seulement. Lord Rayleigh a ajouté dans la deuxième édition du Traité de Maxwell des Tables très précieuses qui donnent les valeurs des logarithmes de cette expression pour les valeurs de γ variant de 6′ en 6′, depuis 60° jusqu'à 90°.

Pour passer de là au cas de deux bobines dont les rayons moyens sont a et a', les nombres de spires n et n', et dont

les gorges ont respectivement les dimensions $2b$ et $2c$, $2b'$ et $2c'$, on peut avoir recours à un développement approché, en fonction de l'expression relative à deux cercles, comme l'a fait M. Rowland, ou mieux encore, utiliser la formule suivante de lord Rayleigh.

Désignant par $f(a, a', x)$ le coefficient d'induction mutuelle des deux cercles moyens a et a', on a, pour les deux bobines,

$$\begin{aligned} M = \frac{1}{6} nn' [& + f(a+c, a', x) + f(a-c, a', x) \\ & + f(a, a'+c', x) + f(a, a'-c', x) \\ & + f(a, a', x+b) + f(a, a', x-b) \\ & + f(a, a', x+b') + f(a, a', x-b') \\ & - 2f(a, a', x)]. \end{aligned}$$

Avec cette manière d'opérer, il suffira de calculer neuf valeurs de la fonction f correspondant à neuf valeurs différentes de l'angle γ.

Toutefois l'emploi des fonctions elliptiques nous a paru extrêmement pénible. Il ne faut pas moins de huit heures de calcul pour obtenir par la formule de lord Rayleigh le coefficient d'induction mutuelle de deux bobines, et l'opération devient tout à fait rebutante quand il faut déterminer l'ensemble des termes relatifs aux bobines accouplées. En outre, il n'est pas facile de contrôler d'une manière continue la marche des opérations, de sorte que si deux calculateurs n'arrivent pas finalement au même résultat, on se trouve fort embarrassé pour découvrir les erreurs.

Dans le cas où les quatrièmes puissances des rapports $\frac{c}{a}, \frac{b}{a}, \frac{c'}{a'}, \frac{b'}{a'}$ sont négligeables, on peut trouver une série rapidement décroissante qui se prête à des calculs beaucoup plus faciles.

L'établissement des formules serait un peu long, il suffit d'en indiquer le principe. On développe d'abord en

série l'action d'une circonférence de rayon r, parcourue par l'unité de courant, sur un point dont les coordonnées, par rapport au centre, sont x et y, l'axe du cercle étant pris pour axe des x. On en déduit l'actio moyenne sur le cercle de rayon y et l'induction mutuelle des deux cercles (1).

Deux intégrations successives par rapport à x et y, étendues aux dimensions $2b$ et $2c$, $2b'$ et $2c'$ des deux gorges, donnent ensuite le coefficient d'induction mutuelle M de deux bobines.

Supposons que a' désigne le plus petit des deux rayons moyens ; posons

$$\alpha = \frac{a'^2}{a^2},$$

$$2.3\beta = \frac{b^2}{a^2} + \frac{b'^2}{a^2} = \frac{b^2}{a^2} + \alpha\frac{b'^2}{a'^2},$$

$$2.3\gamma = \frac{c^2}{a^2} + \frac{c'^2}{a'^2},$$

et désignons par M_0 la valeur approchée du coefficient d'induction mutuelle de deux bobines

$$M_0 = \pi\frac{n^2 l'^2}{n' l}.$$

On trouve alors, pour deux bobines centrées,

$$\begin{aligned}\frac{M}{M_0} = {} & 1 + 1.2\gamma - 1.3\beta \\ & + (1 + 3.4\gamma - 3.5\beta)\frac{3}{2(2^2)}\alpha \\ & + (1 + 5.6\gamma - 5.7\beta)\frac{3^2.5}{3(2.4)^2}\alpha^2 \\ & + (1 + 7.8\gamma - 7.9\beta)\frac{3^2.5^2.7}{4(2.4.6)^2}\alpha^3 \\ & + (1 + 9.10\gamma - 9.11\beta)\frac{3^2.5^2.7^2.9}{5(2.4.6.8)^2}\alpha^4 \\ & + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\end{aligned}$$

(1) MASCART et JOUBERT, *Leçons sur l'Électricité et le Magnétisme*, t. II, p. 14.

La série est toujours convergente, puisque le facteur α est plus petit que l'unité; si l'on a, comme dans les expériences actuelles, $\frac{a'}{a} = \frac{1}{2}$ et, par suite, $\alpha = \frac{1}{4}$, le terme du sixième ordre n'atteint pas $\frac{1}{100000}$.

En réalité, tous les calculs ont été faits par les fonctions elliptiques et contrôlés par ce développement en série.

20. Lorsque des bobines différentes sont accouplées totalement ou partiellement en surface, on obtiendra, par un raisonnement analogue à celui qui a été fait plus haut (n° 18), le coefficient d'induction mutuelle entre ce système et une autre bobine simple. Il suffit, dans toutes les formules, de remplacer les surfaces des bobines par les coefficients d'induction M correspondants.

Désignons encore par $M_1, M_2, M_3, \ldots, M_p$ le coefficient d'induction mutuelle d'une bobine A′ et des différentes bobines élémentaires qui constituent un système A. Si le fil est le même, les résistances de ces dernières sont proportionnelles aux longueurs des fils $l_1, l_2, \ldots, l_p$. Les quantités $\lambda, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ étant définies comme plus haut, on aura, pour le coefficient d'induction mutuelle entre la bobine A′ et toutes les bobines du système A réunies en surface,

$$M = \lambda\left(\frac{M_1}{l_1} + \frac{M_2}{l_2} + \ldots + \frac{M_p}{l_p}\right),$$

et, pour neuf bobines groupées trois par trois,

$$M = \lambda_1\left(\frac{M_1}{l_1} + \frac{M_2}{l_2} + \frac{M_3}{l_3}\right) + \lambda_2\left(\frac{M_4}{l_4} + \frac{M_5}{l_5} + \frac{M_6}{l_6}\right) + \lambda_3\left(\frac{M_7}{l_7} + \frac{M_8}{l_8} + \frac{M_9}{l_9}\right).$$

Au lieu de calculer les coefficients M, on peut déterminer de suite, dans chaque cas particulier, l'expression

$$K' = \frac{1}{2\pi M}.$$

Au coefficient 10^9 près, le quotient du nombre k' par le nombre k déduit de l'expérience donne encore le rapport de l'ohm théorique à la valeur de l'unité B. A.

IV.

RÉSULTATS.

22. Nous donnerons d'abord les dimensions des cinq bobines qui ont été utilisées dans les deux méthodes : les lettres B et b sans indice correspondent à la réunion bout à bout des différentes parties du fil total des bobines multiples ; les lettres B_1, B_2, B_3, ..., b_1, b_2, b_3, ... désignent les fils successifs, en commençant par ceux qui ont le plus petit rayon.

Bobines.	Longueur du fil.	Nombre de tours.	Rayon moyen.	Demi-épaisseur de la gorge		Résistance approchée.
				radiale.	axiale.	
	c		c	c	c	ω
A.....	158890	900	28,0982	1,077	2,5	38,12
a.....	44624,6	468	15,1757	1,053	1,5	10,64
c.....	87406,6	940	14,7992	0,681	1,5	74,85
B.....	86904,0	498	27,7878	0,688	2,5	20,62
B_1...	13643,9	80	27,1436	0,059	»	3,232
B_2...	14801,3	86	27,3918	»	»	3,519
B_3...	14588,4	84	27,6406	»	»	3,482
B_4...	14375,9	82	27,9023	»	»	3,405
B_5...	14856,2	84	28,1480	»	»	3,524
B_6...	14638,3	82	28,4146	»	»	3,458
b.....	73696,2	792	14,8095	0,687	1,5	63,24
b_1....	8007,26	90	14,1600	0,037	»	6,896
b_2....	7731,96	86	1,,3090	»	»	6,640
b_3....	7995,46	88	14,4604	»	»	6,874
b_4....	8083,76	88	14,6200	»	»	6,929
b_5....	8171,16	88	14,7782	»	»	7,000
b_6....	8251,96	88	14,9243	»	»	7,090
b_7....	8399,26	88	15,1907	»	»	7,191
b_8....	8486,96	88	15,3493	»	»	7,275
b_9....	8568,46	88	15,4986	»	»	7,350

23. La méthode de Weber a été appliquée aux neuf systèmes suivants :

A.....	fil unique;
a.....	»
c.....	»
B.....	les six fils réunis en série;
	» groupés trois par trois en surface;
	» réunis en surface;
b.....	les neuf fils réunis en série;
	» groupés trois par trois en surface;
	» réunis en surface.

Il serait trop long de reproduire tous les chiffres obtenus dans les différentes séries d'expériences ; nous nous bornerons à donner la moyenne des résultats fournis par chacun des systèmes en indiquant le nombre de séries dont il résulte. Les valeurs k' ont été calculées par les différentes bobines d'après leurs dimensions, sauf une correction, dont il sera question plus loin (n° 31) pour la bobine *a*. On a ainsi obtenu :

Bobines.	k'.
A.....	0,355323
a.....	2,4274
c.....	0,61889
B (série).....	1,16855
B (3 par 3).....	10,5983
B (surface).....	42,3774
b (série).....	0,871146
b (3 par 3).....	7,83616
b (surface).....	70,5647

La comparaison des résultats du calcul et de l'observation est indiquée par le résumé suivant. Le premier Tableau de nombres contient toutes les expériences; le second renferme seulement les expériences qui n'avaient pas été marquées *a priori* comme renfermant quelque cause d'incertitude.

Bobines.	Premier Tableau. Nombre d'obs.	$\frac{k'}{k}$.	Deuxième Tableau. Nombre d'obs.	$\frac{k'}{k}$.
A.....	13	1,0135	7	1,0138
a.....	6	1,0152	4	1,0169
c.....	6	1,0177	2	1,0172
B (série).....	3	1,0116	3	1,0116
B (3 par 3)....	3	1,0150	3	1,0150
B (surface)...	2	1,0160	2	1,0140
b (série).....	1	1,0175		
b (3 par 3)....	1	1,0176		
b (surface)...	2	1,0158	2	1,0158
	Moy.....	1,0149	Moy....	1,0145

Les moyennes générales ont été calculées en multipliant chaque résultat par le nombre des expériences dont il est la moyenne.

24. La méthode de Kirchhoff a été appliquée aux huit combinaisons suivantes :

Bobine inductrice.	Bobine induite.
A	*a*
A	*c* (1)
A	*b*, les 9 fils en série
	» 3 par 3
	» en surface
c	B, les 6 fils en série
	» 3 par 3
	» en surface

Les valeurs de k' ont été calculées encore par les dimensions des bobines, sauf la correction relative à la bobine *a*.

(1) Cette expérience a été faite une fois seulement, au début des installations : on a reconnu que le courant inducteur avait exercé, sur l'aiguille du galvanomètre balistique, une action directe qui dépassait le centième de l'impulsion.

Combinaison de bobines.	k'.
A et a	2,0645
A et b (série)	1,2945
» (3 par 3)	3,8831
» (surface)	11,6709
c et B (série)	1,9436
» (3 par 3)	5,8421
» (surface)	11,6817

Les expériences ont donné

	Premier Tableau.		Deuxième Tableau.	
Bobines.	Nombre d'obs.	$\frac{k'}{k}$.	Nombre d'obs.	$\frac{k'}{k}$.
A et a	7	1,0138	7	1,0138
A et b (série).	1	1,0186		
» (3 par 3).	4	1,0139		
» (surface).	3	1,0174	1	1,0140
c et B (série).	2	1,0135	2	1,0135
» (3 par 3).	2	1,0140	2	1,0140
» (surface).	1	1,0088		
	Moy.	1,0143	Moy.	1,0138

Il serait fastidieux d'entrer dans la discussion des causes qui ont déterminé la préférence accordée à différentes expériences; elles tenaient aux conditions plus ou moins avantageuses, telle que la nécessité d'employer des shunts de trop grand pouvoir multiplicateur pour la comparaison des constantes galvanométriques. On remarque, d'ailleurs, que l'élimination des expériences plus douteuses ne change pas sensiblement les moyennes. Enfin, la moyenne générale 1,01415 diffère très peu des résultats fournis par les expériences les plus dignes de confiance; les autres pourraient donc être considérées comme de simples vérifications de la théorie.

Comme l'inverse du rapport $\frac{k'}{k}$ représente la valeur de

l'unité de l'Association britannique, il en résulte, comme moyenne,

$$\text{B.A.U.} = 0^{\text{ohm}},9861.$$

Il reste maintenant à comparer l'unité B.A. avec la résistance d'une colonne de mercure. Nous donnerons quelques détails sur cette partie du travail particulièrement délicate.

V.

CONSTRUCTION ET COMPARAISON D'UNE RÉSISTANCE EN MERCURE.

25. *Étude des tubes.* — Si, sur un tube choisi, dont le calibre intérieur varie peu et assez régulièrement, on trace une division en parties d'égale longueur, les capacités intérieures peuvent être exprimées par les divisions de cette échelle, à de petites corrections près, corrections qui varient de trait en trait d'une manière continue et qu'on peut déterminer par un calibrage. Ainsi, a et b représentant deux divisions quelconques de l'échelle, x_a et x_b leurs corrections, $v_{(a,b)}$ la capacité comprise entre a et b, et v la capacité quelconque prise pour unité (par exemple la capacité moyenne d'une division de l'échelle entière), on a par définition

$$v_{(a,b)} = v[(b + x_b) - (a + x_a)] = v(b - a + x_b - x_a).$$

Soit λ la valeur linéaire, à zéro, d'une division de l'échelle; la longueur de l'intervalle compris entre a et b est $\lambda(b - a)$. Désignons par $s_{(a,b)}$ la section du tube, supposé cylindrique, dans cet intervalle; on a

$$v_{(a,b)} = \lambda(b - a)s_{(a,b)},$$

d'où

$$s_{(a,b)} = \frac{v(b - a + x_b - x_a)}{\lambda(b - a)}.$$

D'autre part, si r est la résistance d'une colonne de

mercure ayant l'unité de longueur sur l'unité de section, la résistance de la colonne comprise entre a et b est

$$R_{(a,b)} = r\,\frac{\lambda\,(b-a)}{s_{(a,b)}} = r\,\frac{\lambda^2(b-a)^2}{v(b-a+x_b-x_a)}.$$

La résistance de la portion du tube comprise entre les divisions b et c serait donnée par une relation semblable, et la résistance totale du tube entre deux divisions extrêmes a et l est la somme de tous les termes analogues

$$R_T + r\frac{\lambda^2}{v}\left[\frac{(b-a)^2}{b-a+x_b-x_a} + \frac{(c-b)^2}{c-b+x_c-x_b} + \ldots + \frac{(l-k)^2}{l-k+x_l-x_k}\right].$$

Enfin, dans l'application, on simplifie le calcul de la formule précédente, en prenant, quelle que soit la longueur du tube, les points a, b, c, ..., k équidistants, le point l étant d'ailleurs quelconque; on a alors

$$b-a = c-b = \ldots = C;$$

par suite, la résistance totale entre a et l est

$$(1)\qquad \left\{ R_T = r\frac{\lambda^2}{v}\left[\left(\frac{1}{C+x_b-x_a} + \frac{1}{C+x_c-x_b} + \ldots\right) C^2 + \frac{(l-k)^2}{l-k+x_l-x_k}\right].\right.$$

C'est par cette formule qu'ont été calculées les résistances de nos tubes. La valeur de R_T est évidemment obtenue avec une exactitude d'autant plus grande, qu'on prend les points a, b, c, ... plus voisins les uns des autres, c'est-à-dire qu'on se rapproche davantage de la condition supposée plus haut de la cylindricité du tube entre deux points consécutifs.

Dans les comparaisons électriques, les extrémités des tubes pénétraient dans des flacons à tubulure de grand diamètre, pleins de mercure, destinés à les introduire dans

le circuit. A la résistance proprement dite du tube lui-même il faut ajouter celle des portions de mercure qui avoisinent immédiatement ses extrémités dans les flacons. Cette résistance d'entrée du tube ou de communication peut se calculer théoriquement; on l'obtient, d'après lord Rayleigh, avec une exactitude suffisante, en ajoutant à la longueur du tube une quantité égale à 0,82 de son diamètre. Les essais qui ont été faits pour déterminer ce terme correctif par expérience, et dont il sera question plus loin, ont confirmé presque exactement la valeur théorique.

Pour déterminer les diverses quantités qui entrent dans l'expression (1), nous avons pu, avec l'autorisation de M. le Dr O.-J. Broch, profiter des ressources que possède le Bureau international des Poids et Mesures, employer quelques-uns des instruments de précision de cet établissement, et disposer de termes de comparaison, étalons de longueur ou de poids, très exactement connus par rapport aux prototypes fondamentaux.

Les tubes, choisis sur un très grand nombre, étaient en verre *vert* ou *dur;* ils avaient la grosseur d'une tige thermométrique ordinaire et une longueur de $1^{m},20$ environ. Sur ces tubes, préalablement bien dressés, on a d'abord tracé une division en millimètres sur une longueur de $1^{m},05$, et l'on a ensuite procédé au calibrage.

Celui-ci a été exécuté par la méthode qui a été mise en œuvre, au Bureau international des Poids et Mesures, pour la détermination des corrections des thermomètres fondamentaux destinés à l'étude des dilatations des Règles métriques. Elle est décrite dans le Tome II des *Travaux et Mémoires* du Bureau international. Dans le cas actuel, on a fait le calibrage entre les divisions 0 et 1050, de 50 en 50 divisions, au moyen de 20 colonnes de mercure successivement introduites dans le tube, et dont les longueurs étaient respectivement de 50^{mm}, 100^{mm}, 150^{mm}, ..., 650^{mm}, 1000^{mm} à peu près. Le tube étant placé horizontalement

sur un banc à calibrer, muni de deux lunettes, on mesurait les longueurs de ces colonnes dans ses différentes parties, en les déplaçant progressivement de 50 en 50 divisions. Les corrections ainsi déterminées pour les *points principaux* 0, 50, 100, 150, ..., 1000, 1050 suivent, dans les quatre tubes étudiés, une marche assez régulière pour qu'on puisse en déduire par interpolation, avec une sécurité suffisante, les corrections des points intermédiaires qu'il peut être utile de connaître. Nous donnerons seulement ici les résultats de ce travail.

Corrections de calibrage des tubes.

	Correction.			
Divisions.	Tube I.	Tube II.	Tube III.	Tube IV.
d	d	d	d	d
0	0,000	0,000	0,000	0,000
50	+ 3,202	— 0,946	+ 0,006	— 0,504
100	+ 6,295	— 1,724	— 0,365	— 1,085
150	+ 8,245	— 2,734	— 1,128	— 1,031
200	+ 9,501	— 3,450	— 2,196	— 0,885
250	+10,224	— 3,793	— 3,177	— 0,332
300	+10,814	— 4,020	— 3,836	+ 0,855
350	+11,317	— 3,812	— 3,702	+ 1,717
400	+11,395	— 3,730	— 3,202	+ 2,440
450	+10,953	— 3,565	— 2,127	+ 3,069
500	+10,653	— 3,566	— 0,846	+ 4,066
550	+ 9,973	— 3,829	— 0,068	+ 4,533
600	+ 9,453	— 3,825	— 0,184	+ 4,959
650	+ 9,517	— 3,632	— 0,426	+ 5,407
700	+ 9,855	— 3,131	— 0,742	+ 5,647
750	+ 9,437	— 2,455	— 0,318	+ 4,835
800	+ 8,183	— 1,882	+ 0,001	+ 3,987
850	+ 6,618	— 1,614	+ 0,462	+ 3,183
900	+ 5,014	— 1,242	+ 0,595	+ 2,145
950	+ 3,153	— 0,888	+ 0,250	+ 1,362
1000	+ 1,580	— 0,460	+ 0,189	+ 0,913
1050	0,000	0,000	0,000	0,000

Comme on le voit d'après ces Tables, on a rapporté le

calibrage à l'intervalle total compris entre les deux divisions extrêmes o et 1050, c'est-à-dire qu'on a pris pour unité de capacité la capacité moyenne d'une division dans cet intervalle. Pour déterminer la valeur ν de cette capacité, on faisait le jaugeage du tube de la manière suivante : on introduisait dans le tube une colonne de mercure de 950^{mm} à 1000^{mm} de longueur; on le plaçait sur l'appareil à calibrer, et on le couvrait d'une couche épaisse de glace finement râpée; on attendait un temps suffisant pour que le tube et le mercure eussent pris la température de zéro ; puis, au moyen des lunettes, on mesurait la longueur de la colonne, en la déplaçant de quelques centimètres, dans dix positions différentes, en ayant soin de ne découvrir jamais que la quantité strictement nécessaire pour faire les lectures. En appliquant à ces lectures les corrections de calibre précédemment déterminées, on devait obtenir dix valeurs égales, représentant le nombre de divisions moyennes correspondant au volume de cette colonne (1). On vidait ensuite le tube dans une petite

(1) Ces mesures présentent une certaine difficulté, à cause de la forme convexe des extrémités de la colonne mercurielle. Pour en tenir compte, on faisait, à chaque bout, deux lectures, l'une correspondant au sommet du ménisque, l'autre à sa base, et l'on en prenait la moyenne; mais cette moyenne ne représente pas exactement la lecture qu'on aurait obtenue si la surface du mercure avait été plane, et exige une légère correction. Il résulte de considérations géométriques très simples que cette correction, égale à la différence entre le volume du segment sphérique et celui du cylindre de même base et de hauteur moitié moindre, est donnée, en divisions de l'échelle, par l'expression

$$C = \frac{\rho}{\lambda}\left(\frac{2 - 3\sin\theta + \sin^3\theta}{3\cos^3\theta} - \frac{1}{2}\frac{1 - \sin\theta}{\cos\theta}\right).$$

où ρ est le rayon du tube, λ la valeur linéaire d'une division et θ l'angle de raccordement du mercure sur le verre. Avec $\lambda = 1^{mm}$ et $\theta = 42°$, on a

$$C = +\,0{,}0149\rho.$$

Cette correction devant être appliquée aux deux extrémités de la colonne, la correction totale est double. Pour nos tubes, qui ont sensiblement le même diamètre, cette correction totale est de $+\,0^d{,}016$.

capsule de porcelaine, dont on pesait le contenu. Comme contrôle, on répétait les mêmes opérations avec trois autres colonnes de mercure de longueurs un peu différentes.

Les pesées étaient faites au moyen de poids en platine rhodié, appartenant à M. le Dr Broch, et l'on a tenu compte des corrections, très petites d'ailleurs, qui doivent leur être appliquées. La position d'équilibre de la balance était déterminée par la lecture de cinq élongations successives de son aiguille; sa sensibilité, mesurée à chaque nouvelle opération, était d'environ $0^{mgr},25$ pour 1 division, et permettait par conséquent d'apprécier avec certitude $\frac{1}{20}$ de milligramme au moins.

Les Tableaux suivants contiennent les résultats obtenus; la dernière colonne de chaque Tableau donne le poids p de mercure correspondant à zéro à la division moyenne, c'est-à-dire à la capacité v, déduit de chaque expérience :

TUBE I.

Colonne.	Volume.	Poids.	p
	d	gr	mgr
1.....	1029,232	12,64575	12,28659
2.....	995,684	12,23231	12,28533
3.....	977,399	12,00787	12,38553
4.....	1003,297	12,32653	12,28602
		Moyenne....	12,28587

TUBE II.

Colonne.	Volume.	Poids.	p.
	d	gr	mgr
1.....	986,132	13,00961	13,19256
2.....	989,027	13,04759	13,19235
3.....	989,904	13,05948	13,19267
4.....	1005,796	13,26892	13,19246
		Moyenne....	13,19251

TUBE III.

Colonne.	Volume.	Poids.	p.
	d	gr	mgr
1.....	971,965	12,24915	12,60246
2.....	978,434	12,33105	12,60284
3.....	986,802	12,43647	12,60280
4.....	1014,464	12,78441	12,60213
		Moyenne....	12,60256

TUBE IV.

Colonne.	Volume.	Poids.	p.
	d	gr	mgr
1.....	979,814	12,73505	12,99742
2.....	993,733	12,91752	12,99898
3.....	1004,917	13,06225	12,99834
4.....	1009,635	13,12320	12,99796
		Moyenne....	12,99818

Le poids p une fois connu, le volume v d'une division moyenne à zéro s'en déduit immédiatement; on a adopté pour la densité du mercure à zéro la valeur 13,5956, qui résulte des expériences faites récemment au Bureau international des Poids et Mesures par M. Marek et diffère extrêmement peu de la valeur 13,596 qui avait été donnée par Regnault. On a pour les quatre tubes :

Tubes.	v.
	mm³
I.....	0,903667
II.....	0,970351
III.....	0,926959
IV.....	0,956058

La quantité λ a été déterminée, en comparant les échelles tracées sur les quatre tubes à l'un des étalons de longueur appartenant au Bureau international. L'étalon dont on s'est servi dans ce but est un mètre à traits, en platine iridié, en forme d'X, désigné dans les registres du Bureau sous le nom de *Règle type III*. Les comparaisons ont été

faites au moyen du *Comparateur universel* du Bureau, à une température moyenne de 7°,18, et réduites à zéro, en admettant pour le coefficient moyen de dilatation des tubes, de o à t, la valeur

$$\alpha_{(t)} = 10^{-9}(8392 + 4{,}8\,t),$$

d'après une mesure faite sur un tube analogue fabriqué avec le même verre. Ces comparaisons ont donné pour les quatre tubes (résultats moyens de trois séries d'observations) :

Tubes.	λ. mm
I.....	1,000064
II.....	1,000070
III.....	1,000119
IV.....	1,000091

Les déterminations précédentes une fois faites, on peut calculer, par la formule (1), la résistance d'une portion de tube comprise entre deux divisions quelconques. Il est utile de savoir jusqu'à quel point il convient de pousser, dans ce calcul, la division du tube pour que le résultat présente un degré d'approximation suffisant; pour s'en rendre compte, on a calculé la résistance du tube I, entre les divisions extrêmes o et 1050, en le subdivisant successivement en fractions de plus en plus petites. On obtient ainsi, en unités mercurielles :

			C.	Résistance calculée.
Subdivision en	2	parties.....	525	1,162532
»	3	»	350	1,162797
»	5	»	210	1,162880
»	6	»	175	1,162933
»	7	»	150	1,162963
»	10	»	105	1,162985
»	14	»	75	1,162992
»	15	»	70	1,162995
»	21	»	50	1,163007
»	25	»	42	1,163005

On voit que la division du tube par 15 et la division par 21 fournissent déjà la même résistance à $\frac{1}{100000}$ près : les divisions en 21 et 25 parties conduisent à une différence insignifiante. Il doit en être *a fortiori* de même pour les trois autres tubes, dans lesquels les corrections sont notablement plus faibles ; on s'est donc contenté de la subdivision par 21, qui partage la colonne mercurielle en fractions de 50^{mm}, et qui, ayant été adoptée pour le calibrage, permet d'employer directement la Table de corrections donnée plus haut au calcul de la résistance.

25. Les tubes de verre ainsi étudiés, on a calculé, par approximations successives, quelle était la longueur qu'il fallait leur donner, à partir de la division zéro, pour représenter à très peu près l'unité B. A., ou 1048 unités mercurielles (nombre admis *a priori* d'après les expériences de lord Rayleigh). On les a coupés, aussi exactement qu'on l'a pu, aux points convenables, puis on a rodé les extrémités, au tour, de manière à leur donner une forme légèrement convexe. Enfin on a replacé les tubes dans le comparateur universel, et l'on a déterminé leur longueur exacte par comparaison avec la grande règle étalon qui fait partie de ce comparateur. Cette règle est en bronze ; sa longueur et sa dilatation sont connues, et elle porte une division dont les erreurs peuvent être considérées comme négligeables, étant donné l'ordre d'approximation qu'on pouvait obtenir ici. Pour faire les comparaisons, on introduisait une petite épingle dans chacune des extrémités du tube ; et l'on pointait, au moyen des microscopes micrométriques, la ligne, suffisamment nette, suivant laquelle on voyait cette épingle disparaître pour s'enfoncer dans le tube. Pour chaque tube on a fait six séries de comparaisons, vers 8°, dans des positions différentes du tube autour de son axe ; les résultats, presque toujours concordants à moins de $\frac{1}{100}$ de millimètre, ont été réduits à zéro. On a obtenu en moyenne :

Tubes.	Longueur à zéro.	Divisions à zéro.
	mm	div
I.....	949,322	949,261
II.....	1016,754	1016,683
III.....	971,616	971,500
IV.....	1002,543	1002,452

La dernière colonne donne le nombre de divisions de l'échelle de chaque tube correspondant à sa longueur. Si l'on suppose le tube coupé exactement, à l'un de ses bouts, suivant la division zéro, l'autre division extrême sera respectivement $949^{div},261$, $1016^{div},683$, ...; une petite erreur commise sur les divisions extrêmes n'aurait, d'ailleurs, aucune influence sur la résistance calculée, pourvu que leur différence soit exactement déterminée.

Le calcul de la résistance des quatre tubes coupés donne, en unités mercurielles,

Tubes.	Résistance.
I.....	1,047881
II.....	1,048316
III.....	1,048236
IV.....	1,047993

Il faut encore ajouter à ces résistances la résistance de communication provenant des extrémités immergées dans les flacons pleins de mercure.

En admettant la valeur théorique, qui a été confirmée par nos expériences, on obtient pour chacun des tubes :

Tubes.	Diamètre moyen.	Résistance de communication.
	mm	
I.....	1,0726	0,000973
II.....	1,1116	0,000939
III.....	1,0864	0,000961
IV.....	1,1034	0,000946

Ainsi, les résistances des tubes, introduits dans le circuit, seront finalement, à zéro :

(2)
$$\begin{cases} \text{Tube I.....} & R = 1,048854 \\ \text{Id. II.....} & 1,049255 \\ \text{Id. III.....} & 1,049197 \\ \text{Id. IV.....} & 1,048939 \end{cases}$$

L'étude une fois terminée, on a lavé les tubes avec de l'eau distillée, de l'alcool, de l'acide azotique étendu, de l'ammoniaque, enfin de nouveau avec de l'eau distillée, et on les a desséchés avec le plus grand soin ; puis on les a remplis de mercure et l'on a procédé aux mesures des résistances. Cette deuxième partie du travail a été exécutée au Collège de France.

26. *Mesures électriques.* — Les flacons de verre dans lesquels plongeaient les extrémités des tubes avaient $0^m,06$ de diamètre sur $0^m,08$ environ de hauteur. A $0^m,03$ au-dessus du fond, ils présentaient une tubulure longue de 3 à 4 centimètres, dans laquelle les tubes pouvaient pénétrer librement. La jonction était faite au moyen d'un fragment de tuyau de caoutchouc (gomme *naturelle* non vulcanisée), qui serrait étroitement le tube et la tubulure. Les flacons se terminaient en haut par un col à orifice assez large, qu'on pouvait fermer au moyen d'un bouchon rodé à l'émeri. Le tout était fixé sur une forte planche de sapin, munie de poignées et de cales convenablement placées pour empêcher le tube de fléchir.

On a jugé plus prudent de faire le remplissage du tube sous le vide. Cette opération a été réalisée en mettant le tube avec ses flacons en communication avec une pompe pneumatique, et faisant pénétrer le mercure, par un dispositif facile à imaginer, quand le vide était aussi parfait que possible. Le mercure employé était du mercure *neuf*, sortant de la potiche, soigneusement desséché par des filtrations successives sur du papier buvard.

Pour les mesures électriques, on s'est servi du pont à fil indiqué plus haut. La comparaison des résistances a été faite par la méthode suivante :

Soient a', a, b, b' quatre résistances à peu près égales, reliées entre elles de manière à constituer les quatre branches d'un pont de Wheatstone. Aux communications $a'a$ et bb' aboutissent les deux pôles de la pile ; sur la commu-

nication ab vient s'attacher l'un des fils du galvanomètre; enfin, entre les deux résistances a', b' est intercalé le pont à corde, formé d'un fil de maillechort, mis en relation avec le deuxième fil du galvanomètre au moyen d'un contact porté par un curseur mobile devant une règle divisée. L'équilibre étant établi, on a une lecture x sur le fil, dont la longueur est l :

$$\frac{a}{b} = \frac{a' + x}{b' + l - x};$$

on substitue à a' la résistance a'_1 qu'on veut lui comparer, et, ramenant de nouveau le galvanomètre au zéro, on a

$$\frac{a}{b} = \frac{a'_1 + x_1}{b' + l - x_1}.$$

Ces deux relations donnent

$$\frac{a}{b} = \frac{(a' - a'_1) - (x_1 - x)}{x_1 - x}.$$

On recommence ensuite les mêmes opérations en remplaçant a par b, et réciproquement; y et y_1 étant les lectures correspondantes, on a

$$\frac{b}{a} = \frac{(a' - a'_1) - (y_1 - y)}{y_1 - y}.$$

Multipliant ces deux dernières équations membre à membre et faisant les réductions, on obtient finalement

$$a' - a'_1 = (x_1 - x) + (y_1 - y).$$

La longueur de fil du pont, qui représente ainsi la différence des deux résistances comparées, doit être exprimée en fonction d'une unité de résistance déterminée, par exemple un étalon ω de l'Association britannique. A cet effet, on a fait la tare du pont en mesurant, par la méthode indiquée ci-dessus, une différence de résistance connue. On a trouvé ainsi, pour la valeur de 1^{mm} du fil, par deux opérations distinctes :

		ω
Entre	0^{mm} et 500^{mm}, 1^{mm} équivaut à	0,000091200
»	500^{mm} et 1000^{mm}, »	0,000091194
	Moyenne.....	0,000091197

L'identité presque absolue de ces deux valeurs suffirait pour témoigner d'une régularité satisfaisante du fil dans toute sa longueur. On a pourtant fait un calibrage plus complet, en mesurant successivement une même résistance par des parties différentes du fil. L'opération, répétée avec plusieurs résistances, de valeurs convenablement choisies, a été conduite d'une façon tout à fait analogue au calibrage des tubes à mercure. Les corrections qui en résulteraient seraient les suivantes :

Lectures du fil.	Corrections.
mm	mm
0	0,00
200	+ 0,25
400	— 0,06
600	— 0,04
800	0,00
1000	0,00

Elles sont, comme on le voit, très faibles et presque partout inférieures aux erreurs d'observation. Si l'on considère que, dans les comparaisons destinées à établir la relation entre l'unité BA et l'unité mercurielle, la longueur de fil employée a atteint au maximum 9^{mm} aux environs de la division 500, on peut en conclure qu'il était inutile de pousser cette étude plus loin et permis de considérer les irrégularités du fil comme négligeables.

Les branches a, b, b' du pont étaient constituées par des étalons de l'Association britannique ; ils étaient plongés dans des vases pleins d'eau, afin de maintenir leur température invariable. Toutes les communications étaient faites au moyen de godets à mercure et de gros fils de cuivre amalgamés. Les tubes étaient mis également en relation avec le circuit par des tiges de cuivre amalgamées, de longueurs convenables, qui plongeaient dans le mer-

cure des flacons et étaient maintenus par un bouchon de caoutchouc fermant l'orifice du flacon. Ce mode de connexion a l'inconvénient de salir et d'altérer à la longue le mercure; mais il n'est pas sûr qu'on puisse compter sur la constance de communications établies par des tiges ou des lames de platine.

Les tubes à comparer étaient placés côte à côte avec leurs supports, dans une grande auge métallique qu'on pouvait remplir d'eau ou de glace pilée. On les a comparés entre eux dans toutes les combinaisons possibles, à zéro et à la température ambiante. On les a en outre comparés à l'étalon n° 75 de l'Association britannique.

La sensibilité du galvanomètre employé était assez grande pour permettre d'apprécier facilement l'effet d'un déplacement de $\frac{1}{4}$ de millimètre du curseur du pont, quantité qui correspond sensiblement à $\frac{1}{40000}$ d'unité B.A. Toutes les mesures étaient faites en renversant alternativement le sens du courant, de manière à éliminer les effets possibles des forces électromotrices anormales.

27. Nous donnerons seulement ici les résultats des observations ; ces résultats sont exprimés ci-dessous en *millièmes d'unité B. A.*

1° *Comparaison des tubes à la température ambiante* (vers 15°) :

(1)
$$\begin{cases} \text{I} - \text{II} = -0{,}376 & \text{II} - \text{III} = -0{,}109 \\ \text{I} - \text{III} = -0{,}502 & \text{II} - \text{IV} = +0{,}255 \\ \text{I} - \text{IV} = -0{,}109 & \text{III} - \text{IV} = +0{,}381 \end{cases}$$

2° *Comparaisons des tubes à zéro.* — On attendait environ une heure après que les tubes à comparer avaient été mis sous la glace, et l'on s'assurait, par quelques essais préliminaires, que la résistance était devenue absolument invariable avant de commencer les comparaisons.

(2)
$$\begin{cases} \text{I} - \text{II} = -0{,}409 & \text{II} - \text{III} = -0{,}141 \\ \text{I} - \text{III} = -0{,}525 & \text{II} - \text{IV} = +0{,}200 \\ \text{I} - \text{IV} = -0{,}228 & \text{III} - \text{IV} = +0{,}399 \end{cases}$$

Les tubes ayant à très peu près la même résistance, leurs variations avec la température doivent être identiques; par suite leurs différences doivent être indépendantes de leur température absolue, à la seule condition que les deux tubes comparés soient l'un et l'autre à la même température, condition suffisamment garantie par le bain (eau ou glace) dans lequel ils sont plongés côte à côte. Les deux séries précédentes devaient donc fournir les mêmes résultats; on voit qu'en effet les différences sont très petites et presque partout dans les $\frac{1}{100000}$ d'unité B. A.

3° *Comparaisons des tubes à zéro avec l'étalon n° 75 à la température ambiante.* L'étalon n° 75 était placé au centre d'un grand vase plein d'eau, dont la température variait avec une extrême lenteur. Nous représentons cet étalon par O, et sa température dans chaque comparaison par l'indice qui accompagne cette désignation. Les comparaisons n'ont pas toutes été faites le même jour. On a obtenu :

$$\begin{array}{ll} \text{I} \quad -O_{(12,41)} = +1,219 & \text{III} \quad -O_{(12,77)} = +1,715 \\ \text{II} \quad -O_{(12,81)} = +1,550 & \text{IV} \quad -O_{(12,28)} = +1,465 \end{array}$$

Si nous supposons, dans les quatre comparaisons ci-dessus, l'étalon n° 75 ramené à la température moyenne de 12°,57, les résultats exigeront de petites corrections, qui pourront être calculées avec une exactitude presque absolue, même avec une valeur approximative du coefficient de variation de l'étalon, vu les faibles écarts des quatre températures autour de cette moyenne. Ces résultats, ainsi corrigés au moyen du coefficient 0,0003, deviennent :

$$(3) \quad \begin{array}{ll} \text{I} \quad -O_{(12,57)} = +1,171 & \text{III} \quad -O_{(12,57)} = +1,775 \\ \text{II} \quad -O_{(12,57)} = +1,622 & \text{IV} \quad -O_{(12,57)} = +1,378 \end{array}$$

Ces résultats peuvent alors être combinés avec les résultats (1) et (2), de manière à compenser aussi bien que possible les erreurs des observations individuelles. Ces trois séries fournissent, en effet, un système de seize équations

pour déterminer quatre inconnues indépendantes. La résolution de ces équations conduit aux valeurs les plus probables ci-dessous :

$$\begin{aligned} I - II &= -0,399 & I - IV &= -0,162 \\ I - III &= -0,534 & I - O_{(12,57)} &= +1,213 \end{aligned}$$

Il faut y ajouter les équations identiques

$$\begin{aligned} II - III &= -0,135 & III - IV &= +0,372 \\ II - IV &= +0,237 & III - O_{(12,57)} &= +1,747 \\ II - O_{(12,57)} &= +1,612 & IV - O_{(12,57)} &= +1,375 \end{aligned}$$

La substitution de ces valeurs à la place des résultats obtenus dans les séries (1), (2) et (3) donne des erreurs résiduelles très faibles, qui indiquent une concordance très satisfaisante dans les observations. La différence la plus grande entre les valeurs observées et calculées est de 0,066. La moyenne de tous ces écarts est de 0,025, soit $\frac{1}{40000}$ d'unité B.A.

En ramenant l'étalon n° 75 à la température 12°,57 avec le coefficient de variation adopté 0,0003, on obtient

$$O_{(12,57)} = O^{B.A.U.},999042.$$

Si l'on se reporte aux valeurs des tubes en unités mercurielles données ci-dessus, on a par conséquent, comme résultat final :

		B.A.U.	Rapport de l'unité mercurielle à l'unité B.A.
Par le tube I....	1,048854	= 1,000255	0,95366
»	1,049255	= 1,000654	0,95368
»	1,049197	= 1,000789	0,95386
»	1,048939	= 1,000417	0,95374
		Moyenne.....	0,95374

Les nombres de la dernière colonne, qui donnent le rapport des deux unités, représentent la résistance spécifique du mercure, exprimée en unités B.A. Le résultat

moyen déduit de l'étude des quatre tubes est donc

1 unité mercurielle = 0,95374 unité B.A.

Cette valeur est très voisine de celle (0,95412) qui a été obtenue par lord Rayleigh.

VI.

DÉTERMINATIONS ACCESSOIRES.

28. *Comparaison des surfaces des bobines.* — Pour ne pas interrompre l'exposé des recherches qui précèdent, nous avons laissé à part quelques expériences accessoires, destinées à contrôler les mesures directes et à déterminer certains coefficients de réduction.

La valeur absolue de la surface enveloppée par le fil des bobines a été calculée d'après la longueur de ce fil et le nombre de tours de spire. Il nous a semblé nécessaire de contrôler par des mesures électriques les nombres ainsi déterminés (1).

Nous avons comparé ces surfaces au moyen de trois méthodes différentes :

29. *Opposition des surfaces.* — Si l'on dispose d'une série de surfaces graduées, on peut les ajouter bout à bout sur un même fil, en les opposant de manière à constituer un système dans lequel l'induction totale soit nulle quand on fera varier le champ magnétique extérieur. Les valeurs diverses des surfaces de nos bobines, grâce au fractionnement des bobines B et *b*, permettent de former un grand nombre de combinaisons dont la somme totale soit très voisine de

(1) M. F. Kohlrausch a mesuré en grandeur absolue la surface électrique d'une bobine par la méthode de la déflexion de Gauss. Il faisait passer un même courant dans une boussole de tangentes et dans la bobine placée successivement dans le plan de la boussole ou perpendiculairement à un axe. L'application de cette méthode suppose rigoureusement mesurés le diamètre de la boussole et la distance de la bobine à l'aimant. (Voir *Annalen der Physik und Chemie*, t. XVIII, p. 513; 1883.)

zéro ; l'équilibre était d'ailleurs complété au moyen de quelques petites bobines auxiliaires à surface très faible. Il est donc possible d'obtenir un nombre d'équations suffisant pour exprimer toutes les surfaces en fonction de l'une d'elles prise pour unité.

Nous avons pris d'abord comme champ magnétique celui de la Terre. L'axe du grand support est assez solide pour qu'on puisse y installer, en même temps que l'une des deux grandes bobines A ou B, les trois petites bobines a, b, c, ainsi que plusieurs bobines auxiliaires. L'observateur, visant dans la lunette d'un galvanomètre à impulsion, était placé près du cadre et pouvait, à la main, le déplacer de part et d'autre du méridien magnétique.

En donnant à ce mouvement alternatif la même période que celle des oscillations de l'aiguille du galvanomètre, on multiplie l'effet des courants induits. On rend ainsi appréciables des effets qui échapperaient avec une impulsion unique et on peut mettre en évidence une variation de surface qui ne dépasse guère $\frac{1}{10000}$.

Dans une seconde série de comparaisons, les cinq bobines principales et les bobines auxiliaires ont été attachées à une même chape de bois, suspendue à une corde ou portée par un axe horizontal. Avec la seconde disposition, on utilise la composante verticale du champ terrestre, ce qui donne aux mesures une plus grande précision. Les seules difficultés que présente l'expérience sont dues aux fils de secours employés pour les jonctions des différentes bobines. La surface enveloppée par ces fils devrait avoir une projection nulle, non seulement sur le plan des bobines, mais aussi sur un plan perpendiculaire passant par l'axe de rotation. Lorsque cette dernière condition n'est pas réalisée exactement et qu'on approche de l'équilibre pour les surfaces parallèles aux bobines, l'induction sur les fils de secours peut devenir tout à fait prédominante.

Cette difficulté a été en grande partie éliminée dans la

comparaison de bobines appartenant à un même cadre, mais elle a rendu peu précises les comparaisons de bobines placées sur des cadres différents.

Aussi avons-nous dû remplacer promptement l'induction terrestre par une induction voltaïque. L'emploi d'un champ magnétique artificiel présente, à la vérité, l'inconvénient d'exiger quelques calculs : l'expérience donne, non plus la comparaison directe des surfaces des bobines, mais celle des flux d'induction magnétique qui les traversent, c'est-à-dire des intégrales $\int F\,dS$, où F représente la force magnétique traversant l'élément de surface dS. Ce flux d'induction peut être considéré comme celui que produirait un champ magnétique uniforme, d'intensité égale à l'unité, à travers une surface fictive $\Sigma = \int F\,dS$.

Si le courant inducteur est circulaire et que les bobines lui soient placées concentriquement, l'intégrale $\int F\,dS$ se met sous la forme SF_1, F_1 étant une série ordonnée en fonction du rayon de la bobine et de son excentricité par rapport au centre du circuit inducteur.

L'expérience donnera donc directement la comparaison des surfaces apparentes Σ. Dans l'équation d'équilibre on remplacera Σ par SF_1 et on aura les relations entre les surfaces réelles des bobines.

Pour simplifier les conditions de l'expérience, on a constitué le circuit inducteur au moyen de deux cadres octogonaux, dont chaque côté avait 1^m de longueur environ. Les deux cadres étaient fixés horizontalement à la distance de 1^m et chacun d'eux portait 174 tours de fil. La longueur totale du fil enroulé était de 2784^m. Le champ magnétique de ce système pouvait être considéré comme très sensiblement uniforme au voisinage du centre et jusqu'à une distance égale au rayon des plus grandes bobines à comparer. La correction relative à la variation du champ a toujours été fort petite.

Néanmoins, pour éliminer complètement cette correction, nous avons en dernier lieu construit un appareil in-

ducteur, dont le champ était presque rigoureusement uniforme dans les limites nécessaires à nos expériences.

Cet appareil se compose de quatre grands cadres parallèles, centrés sur le même axe, et dont les deux principaux sont les octogones qui constituaient l'appareil précédemment décrit. Ces octogones sont juxtaposés; à 1^m environ de part et d'autre, deux cadres circulaires de 2^m de diamètre portent chacun 256 tours de fils. Au centre de ce système de cadres, une monture en bois permet de disposer verticalement les bobines à comparer.

Pour éviter l'action directe du courant inducteur sur le galvanomètre, on a mis ce dernier dans une salle éloignée, réunie à la première par un téléphone. L'action directe du champ inducteur était si considérable, que le galvanomètre était encore impressionné d'une manière sensible, quoiqu'il fût à plus de 30^m de la bobine. Pour éliminer cette cause d'erreur, on a dû, même à cette grande distance, diriger l'aimant du galvanomètre parallèlement aux lignes de force du champ inducteur.

30. *Emploi du galvanomètre différentiel.* — Les deux bobines sont placées dans un même champ magnétique. Leurs extrémités communiquent respectivement avec les deux fils d'un galvanomètre différentiel. Des rhéostats placés sur chacun des circuits permettent de régler leurs résistances, de telle sorte que les quantités d'électricité induites dans les deux bobines par une variation du champ donnent à l'aiguille du galvanomètre des impulsions égales et opposées. Au moment de l'équilibre, les surfaces à comparer sont entre elles comme les résistances des deux circuits. La comparaison des surfaces est ainsi ramenée à une mesure de résistances.

Les bobines étaient disposées à l'intérieur de la grande boussole verticale décrite précédemment. Le rhéostat variable se composait d'un fil métallique à curseur et d'une colonne mobile de mercure; un jeu de godets permettait de comparer rapidement les résistances des deux circuits.

Un premier observateur, ayant sous la main le commutateur du courant inducteur, lisait les impulsions du galvanomètre en les répétant; un aide réglait le rhéostat. Aussitôt l'équilibre établi, un second observateur effectuait la mesure des résistances. On avait soin de répéter plusieurs fois chaque mesure en permutant les deux circuits du galvanomètre; la moyenne des lectures se trouvait alors indépendante du défaut de symétrie de ces circuits.

Cette méthode nous a donné d'excellents résultats toutes les fois que les bobines à comparer avaient des coefficients de self-induction proportionnels aux surfaces de ces bobines.

Le réglage s'obtenait alors très rapidement et la précision de la mesure était de l'ordre de celle des comparaisons de résistances faites à l'aide d'un pont d'Elliott. Mais, lorsque les coefficients de self-induction n'étaient pas proportionnels aux surfaces, les quantités d'électricité passant dans les deux circuits du galvanomètre se trouvaient être inégales aux divers instants de la décharge, et, comme la permutation du courant inducteur avait toujours une durée appréciable par rapport à la durée d'oscillation de l'aimant, l'aiguille éprouvait des chocs successifs en sens inverses, qui se traduisaient par un mouvement désordonné de l'image. Le réglage devenait fort difficile et la mesure offrait une grande incertitude.

31. *Comparaisons des champs magnétiques.* — On compare l'action directe des deux bobines sur une aiguille pour un courant de même intensité. Comme il eût été difficile d'envoyer successivement dans les deux bobines des courants de même intensité, on les plaçait bout à bout sur un même circuit et on les faisait parcourir alternativement toutes les deux dans le même sens ou en sens contraires. Le rapport des déviations était celui de la somme des deux surfaces à leur différence.

Les aimants déviants ont été placés dans deux positions différentes : dans le plan des bobines à 2^m environ de leur centre, et sur l'axe de symétrie des bobines à environ

3[m] de leur plan. La seconde disposition offrait sur la première l'avantage de présenter une sensibilité double et de supprimer les corrections dues à l'excentricité de l'aimant.

On avait soin de multiplier les lectures en retournant les bobines, pour éliminer les erreurs dues à leur excentricité, et de répéter plusieurs fois et alternativement les mesures relatives à la somme et à la différence des surfaces. Pour se mettre à l'abri des variations du courant, on avait considérablement diminué la durée d'une expérience en munissant le magnétomètre d'un puissant amortisseur électrique. Grâce à cet amortisseur et à la disposition des commutateurs à mercure employés pour l'accouplement des bobines, l'intervalle de deux lectures ne dépassait jamais une minute.

Cette méthode nous paraît de beaucoup la meilleure. C'est la seule qui nous ait offert le moyen de comparer entre elles, avec la même précision, deux quelconques de nos bobines. Les résultats obtenus, pour les deux positions relatives de l'aimant et des bobines, ont toujours concordé dans les limites d'un demi-millième.

Sans qu'il soit nécessaire de donner ici aucune mesure, il nous suffira d'ajouter que l'accord des comparaisons avec les valeurs déduites des dimensions des bobines s'est vérifié en général dans les limites mêmes de l'exactitude de ces comparaisons.

Une seule bobine, *a*, nous a donné des résultats un peu différents : la valeur de la surface fournie par les comparaisons s'est trouvée de deux millièmes environ supérieure au nombre déduit de la longueur enroulée. Nous avons tenu compte de cette différence en remplaçant dans les résultats définitifs les dimensions admises précédemment, pour cette bobine, par les nombres déduits de ces dernières comparaisons.

Toutes ces expériences, relatives à la comparaison des surfaces, ont été effectuées au Collège de France avec le concours de M. R. Duchesne.

32. *Longueurs et résistances des bobines multiples.* — Pour calculer les constantes d'une bobine multiple et son coefficient d'induction mutuelle avec une autre bobine, nous avons supposé (n°s 19 et 20) que les résistances des différentes bobines sont proportionnelles à leurs longueurs. Il faudrait que cette proportion exacte fût très éloignée de la vérité pour introduire une erreur notable dans les calculs : voici d'ailleurs, pour les bobines multiples, le rapport, donné par expérience, de la longueur de chaque fil à sa résistance :

Bobine B.		*Bobine b.*	
B_1	4,22	b_1	1,161
B_2	4,21	b_2	1,164
B_3	4,19	b_3	1,163
B_4	4,22	b_4	1,152
B_5	4,22	b_5	1,167
B_6	4,23	b_6	1,164
		b_7	1,168
		b_8	1,167
		b_9	1,166

Il est clair que la substitution des résistances aux longueurs dans les calculs relatifs à l'arrangement complexe des fils ne modifierait pas les résultats.

33. *Influence de la température sur les étalons.* — Les résistances étalons de mercure, employées dans un grand nombre d'expériences, ont été ramenées à une même température en adoptant pour le coefficient de variation la valeur 0,00088.

Comme ce coefficient a une grande importance pour les mesures électriques, il nous a paru nécessaire de le déterminer de nouveau entre les limites de zéro et de 100°.

Les six résistances que nous possédons ont une forme tout à fait avantageuse pour ce genre de recherches.

L'expérience était disposée de façon que l'on comparât chaque fois, par substitution, la résistance étudiée avec une autre résistance de même ordre de grandeur, placée dans un bain à la température de la salle; on éliminai

ainsi les résistances du pont, et l'on faisait chaque fois la correction due aux petites variations de température de la résistance de comparaison. Un étalon C de 17°,5 à zéro environ et un autre D de 18°,6 ont été ainsi étudiés à plusieurs reprises.

Pour simplifier les Tableaux, nous supposerons que la résistance est représentée par la formule

$$R = R_0(1 + \alpha t + \beta t^2).$$

Chacune des mesures directes, comparée à la résistance à zéro, donne la somme $\alpha + \beta t$. Nous en déduirons le premier coefficient α en supposant à β la valeur 0,00000112, qui paraît le mieux rendre compte des expériences.

On aura une idée du degré de concordance des observations par le résumé suivant :

Résistance étudiée.	Température.	$\alpha+\beta t$.	Valeur de α.		
	°	0,000	0,000		
C (1re série).....	99,32	9766	8654		
	60,70	9389	8709		
	48,24	9140	8600		
	30,22	8990	8652	Moy...	8654
D (1re série).....	99,97	9783	8663		
	60,10	9338	8665		
	31,83	8969	8613	Moy...	8647
C (2e série).....	99,92	9733	8614		
	63,76	9441	8727		
	58,89	9364	8701		
	29,39	8886	8557		
	32,23	8990	8629		
	99,96	9751	8632	Moy...	8644
D (2e série).....	99,92	9783	8664		
	61,27	9365	8679		
	34,04	9024	8643		
	99,97	9736	8617	Moy...	8651
C (3e série).....	99,92	9766	8647		
	50,27	9215	8652		
	52,19	9176	8592		
	53,37	9267	8669		
	54,83	9300	8686	Moy...	8649
				Moyenne générale...	8649

Il en résulte donc

$$\alpha = 0{,}0008649,$$
$$\beta = 0{,}00000112.$$

Les expériences au voisinage de 100° donnent pour coefficient moyen de 0° à 100° :

C (1re série).....	0,0009773
D (1re série).....	9783
C (2e série).....	9743
D (2e série).....	9761
C (3e série).....	9767
Moyenne....	9765

Les nombres adoptés pour α et β fourniraient la valeur bien peu différente 0,0009769.

On déduit de là, comme coefficient moyen dans l'intervalle des températures de 0° à 20°,

0,000887;

entre 0° et 15°,

0,000882.

Ces nombres représentent le coefficient pratique, celui qui correspond à la variation de la résistance *apparente* du mercure dans le verre; il faudrait y ajouter le coefficient de dilatation linéaire du verre (0,000007 à 0,000008), pour avoir le coefficient qui donnerait la variation absolue de résistance du mercure.

Les résultats obtenus pour les températures ordinaires s'écartent peu de ceux qui ont été donnés par lord Rayleigh et par M. Lenz; mais la valeur 0,0009769 qui correspond à la température de 100° diffère beaucoup du nombre 0,0009474 trouvé par M. Lenz.

La comparaison des quatre tubes de mercure, à la température ordinaire, avec l'étalon n° 75, a donné également une mesure des variations de résistance. On a ob-

tenu, en millièmes d'unité B.A.,

$$\begin{aligned} I_{(15,20)} - O_{(15,40)} &= +13,878 \\ II_{(13,96)} - O_{(14,21)} &= +13,497 \\ III_{(16,20)} - O_{(16,38)} &= +13,065 \\ IV_{(13,93)} - O_{(14,19)} &= +13,252 \end{aligned}$$

Si l'on applique à l'étalon n° 75 le coefficient 0,0003, il en résulte

B.A.U.

$$\begin{aligned} I_{(15,20)} &= 1,013768 \\ II_{(13,96)} &= 1,013027 \\ III_{(16,20)} &= 1,015245 \\ IV_{(13,93)} &= 1,012782 \end{aligned}$$

En rapprochant ces valeurs de celles qui ont été trouvées (n° 27) pour les mêmes tubes à zéro, il en résulte

Entre les températures	Coefficient moyen.
0° et 13°,93.....	0,000887
» 13°,96.....	886
» 15°,20.....	889
» 16°,20.....	892

On a effectué les réductions relatives aux unités Siemens avec les coefficients marqués sur les étalons eux-mêmes; pour le premier, n° 1206, qui ne porte pas d'indication de cette nature, on a adopté la valeur moyenne 0,00034 des trois autres. Ces étalons ont malheureusement une forme qui ne permet pas de les plonger dans l'eau, condition qui serait indispensable pour étudier l'influence de la température.

34. Des expériences directes ont été faites sur les étalons de l'Association britannique. On a comparé de nouveau l'étalon n° 75 aux tubes de mercure I et II à zéro, après l'avoir porté lui-même à zéro, en le maintenant dans de la glace pilée pendant sept heures environ. On a obtenu ainsi

$$I - O_{(0)} = +4,519 \qquad II - O_{(0)} = +5,101$$

Ces observations, combinées avec les précédentes, donnent, pour le coefficient,

$$0{,}000270.$$

Cette valeur est un peu plus faible que celle qui est généralement admise pour l'alliage de platine-argent; il en résulterait pour l'étalon n° 75, à 12°,57,

$$O_{(12,57)} = o^{B.A.U}{,}999137,$$

au lieu de la valeur bien peu différente 0,999042, à laquelle on s'est arrêté précédemment (n° 27).

Une étude semblable sur l'étalon n° 76, également en platine-argent, qu'on a comparé, par substitution, avec l'étalon n° 75 maintenu à température constante, a donné :

Entre les températures	Coefficient moyen.
0° et 24°,63.....	0,000273
» 24,10.....	271
» 27,50.....	272
» 26,45.....	271
» 25,81.....	271

Toutefois la forme de ces étalons, quoique plus avantageuse que celle des Siemens, rend encore très difficile l'évaluation des températures; il faut un temps très long, par exemple, pour obtenir qu'un thermomètre placé dans la cavité centrale indique la température de zéro, même quand on prend soin de maintenir cette cavité remplie de glace pilée.

L'étalon n° 74 en maillechort (argent allemand), soumis à la même épreuve, a donné :

Entre les températures	Coefficient moyen.
0° et 24°,95.....	0,000281
» 25,51.....	282
» 27,02.....	281
» 27,85.....	287
» 29,37.....	286

Pour essayer un contrôle direct de ces valeurs, nous avons étudié deux échantillons de fil, l'un de maillechort, l'autre de platine-argent, fournis par M. Elliot, comme étant de ceux qui servent à la construction des étalons. Ces fils ont été enroulés sur un tube de verre enfermé lui-même dans un second tube de diamètre un peu plus grand ; la bobine ainsi constituée pouvait être facilement portée à des températures différentes.

On a obtenu, avec le fil de platine-argent,

Entre les températures	Coefficient moyen.
0° et 16°.....	0,000226
» 66,27.....	242
» 99,54.....	247
» 99,82.....	244

et, avec le fil de maillechort,

Entre les températures	Coefficient moyen.
0° et 68°,35.....	0,000275
» 99,52.....	282
» 99,68.....	282

Pour le platine-argent, ces nombres sont notablement plus faibles que les précédents, qui ont été déduits de l'observation directe des étalons, mais on connaît assez les modifications que produisent les moindres changements de composition chimique, ou même d'état physique, pour qu'il ne soit pas permis de conclure d'un échantillon à un autre.

35. *Influence de l'air dans le remplissage des tubes à mercure.* — Il a paru utile de vérifier, par des épreuves directes, si, dans les opérations de remplissage, il ne peut pas rester, entre la paroi intérieure du verre et la colonne mercurielle, une mince couche d'air ou des bulles imperceptibles, capables cependant de donner lieu à des erreurs

appréciables, soit sur les pesées, soit sur la valeur des résistances.

Pour les pesées, la colonne de mercure était, en général, introduite dans le tube en plongeant l'une de ses extrémités, tirée en pointe et recourbée, dans un vase plein de mercure, et aspirant par l'autre extrémité au moyen d'un long tube de caoutchouc.

On a fait un remplissage dans le vide avec le tube IV ; la pointe ayant été fermée à la lampe, le tube a été mis par son autre bout en communication avec une pompe à mercure ; quand le vide a été aussi parfait que possible, on a cassé la pointe dans un vase rempli de mercure, et l'on a laissé le tube se remplir lentement. La colonne ainsi obtenue sous le vide a été mesurée à zéro et pesée comme les autres ; elle a donné les résultats suivants :

TUBE IV.

Colonne.	Longueur.	Poids.	p.
5.....	$994^{mm},866$	$12^{gr},93169$	$12^{mgr},99842$

Cette détermination est, comme l'on voit, d'accord avec les précédentes (n° 25), dans les limites des erreurs d'observation ; il ne semble donc pas que la présence de l'air ait une influence appréciable sur le poids de mercure que renferme le tube.

On a essayé, de même, une contre-épreuve sur la mesure des résistances, pour lesquelles le remplissage avait été fait dans le vide. Le tube III ayant été vidé, on l'a rempli à nouveau, mais *dans l'air,* et l'on a recommencé les comparaisons; ces nouvelles opérations ont donné, en millièmes d'unité B.A.,

$$\begin{aligned} \text{I} - \text{III} &= -0{,}519, \\ \text{II} - \text{III} &= -0{,}119, \\ \text{III} - \text{IV} &= +0{,}342. \end{aligned}$$

Les différences de ces valeurs avec celles qui ont été

déduites (n° 27) des observations faites sur le tube rempli dans le vide sont insignifiantes et n'indiquent aucun changement appréciable de la résistance du tube. Ce résultat confirme donc celui qui a été obtenu par les pesées des colonnes mercurielles.

36. *Correction relative aux bouts des tubes dans les flacons à mercure.* — Pour déterminer expérimentalement la résistance de communication des extrémités des colonnes mercurielles avec la masse de mercure des flacons terminaux, on a pris un nouveau tube de verre à peu près semblable aux tubes étudiés. Sa longueur était de $1^{m},1325$ et son diamètre de $1^{mm},171$. Ce tube a été comparé avec le tube IV; on a ensuite fait un trait de lime vers le milieu et le tube a été cassé nettement; on a réuni les deux tronçons par un flacon à deux tubulures, dont la résistance propre pouvait être considérée comme absolument négligeable, et l'on a comparé de nouveau l'ensemble des deux tronçons avec le tube IV. On a continué, en subdivisant ainsi successivement le tube en 3, 4 et 5 parties, réunies par de nouveaux flacons, et comparant à chaque fois avec le même tube IV. On a trouvé :

		Diff.
Tube entier	— IV = + 2,547	
» coupé en 2 parties	— IV = + 3,346	0,799
» » 3 »	— IV = + 4,123	0,777
» » 4 »	— IV = + 4,992	0,869
» » 5 »	— IV = + 5,838	0,846
	Moyenne....	0,823

La résistance introduite par une double communication avec les flacons à mercure serait donc de $0^{B.A.U.},000823$; la formule théorique donnerait $0^{B.A.U.},000850$. On voit que l'écart entre ces deux valeurs reste dans les limites des erreurs d'observation.

37. *Comparaison des étalons.* — Nous avons cherché encore, par des comparaisons directes, au moyen du pont

à fil, si les étalons principaux dont nous nous sommes servis satisfont aux valeurs marquées sur les instruments ou par les certificats qui les accompagnent.

On a d'abord comparé entre elles les quatre unités Siemens, à des températures qui variaient entre 15° et 17°. Les mesures ont été ensuite ramenées pour chacun d'eux à sa température normale, à l'aide du coefficient qui lui est propre, sauf pour le premier, dont la valeur a été calculée avec le coefficient moyen 0,00034 des trois autres. On a obtenu ainsi, en désignant ces étalons par leurs numéros et prenant pour unité la valeur moyenne d'un Siemens,

$$\begin{aligned}(1206) - (2693) &= -0{,}00170,\\ (2512) - (2693) &= -0{,}00011,\\ (2704) - (2693) &= +0{,}00005.\end{aligned}$$

La concordance des trois derniers (2512), (2693) et (2704) se vérifie donc à $\frac{1}{10000}$ près. Quant au premier (1206), il paraît en erreur de $\frac{1}{300}$. Il est vrai que la température de l'expérience était de 6° supérieure à la température normale (10°) de cet étalon, mais la différence ne peut être expliquée par une erreur commise sur la valeur du coefficient de variation avec la température.

Les quatre étalons de l'Association britannique ont été de même comparés directement entre eux. En prenant le coefficient 0,00032 pour les étalons de maillechort et 0,00030 pour ceux de platine-argent, on a ramené chacun d'eux à la température pour laquelle il aurait sa valeur normale. Les comparaisons ont été faites, d'ailleurs, à une température tellement voisine des températures normales, que les erreurs commises sur les coefficients ne peuvent avoir aucune influence. On déduit de ces observations :

$$\begin{aligned}(14) - (75) &= -0{,}00029,\\ (74) - (75) &= +0{,}00044,\\ (76) - (75) &= -0{,}00012.\end{aligned}$$

Enfin, on a comparé les différentes unités Siemens à

l'étalon B.A. n° 76. Réduction faite des températures, on a obtenu

Siemens.	B.A.U.
(1206)	= 0,951997,
(2512)	= 0,953692,
(2693)	= 0,953747,
(2704)	= 0,953879.

La première unité Siemens est en erreur, comme nous l'avions vu déjà ; la moyenne des trois autres donne le nombre

$$0{,}95377,$$

qui concorde, à moins de $\frac{1}{10000}$ près, avec le résultat que nous avons obtenu (n° 27) par la comparaison directe d'une colonne de mercure avec l'étalon B.A. n° 75.

VII.

CONCLUSIONS.

38. Les résultats moyens des expériences d'induction et les comparaisons relatives aux colonnes de mercure ont donné, pour les étalons de l'Association britannique dont nous nous sommes servis,

$$\text{B.A.U.} = 0^{\text{ohm}},9861,$$
$$1 \text{ unité mercurielle} = 0^{\text{B.A.U.}},95374.$$

On en déduirait pour la valeur de l'ohm en fonction d'une colonne de mercure de 1^{mmq} de section, à la température de zéro,

$$1 \text{ ohm} = 106^{\text{cm}},33.$$

Remarquons toutefois que les résultats obtenus par la méthode de Kirchhoff (n° 24) présentent entre eux une plus grande concordance et conduisent au nombre 106,30 ; d'autre part, les expériences faites par la méthode de Weber (n° 23) sur la bobine A, qui a été le mieux étudiée, donnent exactement la même valeur. Différentes raisons, telles que la durée plus grande de l'expérience et la nécessité de

rendre l'axe bien vertical, pour éliminer l'action de la composante verticale du champ terrestre, permettent de croire que la méthode de Weber présente moins de garanties au point de vue expérimental. Nous considérons donc, en résumé, que la valeur

$$1 \text{ ohm} = 106^{cm},30$$

doit être extrêmement voisine de la vérité.

En terminant, nous reproduirons les résultats obtenus jusqu'à présent par les différents expérimentateurs, en les groupant d'après les méthodes employées.

Méthode.	Date et observateur.	Valeur de l'ohm.
		cm
Déviation permanente d'un aimant par un cadre tournant (Ass. brit.)	1865. Comité de l'Association britannique..	104,83
	1881. L. Rayleigh et Schuster	106,00
	1882. L. Rayleigh	106,27
	1882. H. Weber	106,16
Décharge induite dans un cadre pour une rotation de 180° (H. Weber)	1874. F. Kohlrausch	105,91
	1884. Mascart, de Nerville et Benoît	106,37
	1884. G. Wiedemann	106,16
Décharge induite par un courant (Kirchhoff)	1878. Rowland	106,16
	1882. Glazebrook	106,29
	1883. Kimball	106,25
	1884. Mascart, de Nerville et Benoît	106,30
	1884. F. Weber	105,33
	1884. Roiti	105,90
	1884. Rowland et Kimball	106,31
Courant d'induction continu (Lorenz)	1883. L. Rayleigh	106,24
	1884. Lorenz	106,19
	1884. Lenz	106,13
	1884. Rowland, Kimball et Duncan	106,29
	1885. Lorenz	105,93
Amortissement des aimants (H. Weber)	1882. Dorn	105,46
	1883. Wild	106,03
	1884. F. Weber	105,26
	1884. Baille	105,67
Chaleur dégagée par un courant (Joule)	1866. Joule	106,22

Ces nombres sont empruntés aux procès-verbaux de la *Conférence internationale pour la détermination des unités électriques*, p. 43, en tenant compte de publications plus récentes (1).

RECHERCHES SUR LES SUBSTITUTIONS DANS LES MÉTHYLBENZINES;

PAR M. ALBERT COLSON.

INTRODUCTION.

Les produits de substitution dans les chaînes latérales des hydrocarbures aromatiques sont encore peu connus, les dérivés du toluène et du paraxylène ayant seuls, jusqu'ici, été étudiés avec soin. Je me suis proposé de compléter l'histoire de ces composés, particulièrement celle des dérivés bisubstitués, dans le but de trouver leurs propriétés communes et des relations unissant entre eux les isomères ou les homologues.

HISTORIQUE.

La découverte des alcools aromatiques est due à M. Cannizzaro (2) qui décrivit l'alcool benzylique en 1853, l'alcool tolylique en 1862, et qui identifia le chlorure de benzyle isolé par H. Deville avec l'éther chlorhydrique de l'alcool benzylique (3). Malgré ces remarquables travaux, la préparation du chlorure de benzyle présentait des ano-

(1) G. WIEDEMANN, *Sitzungsberichte der Königl. Preuss. Akad. der Wiss. zu Berlin*, t. XLVIII, p. 1103; 1884. — H. WILD, *Wied. Ann.*, t. XXIII, p. 677; 1884. — BAILLE, *Annales télégraphiques*, 3e série, t. XI, p. 261; 1884. — ROWLAND, communication particulière.

(2) CANNIZZARO, *Annales de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XL, p. 234.

(3) *Ibid.*, 3e série, t. XLV, p. 408.

malies qui disparurent en 1866, après que MM. Beilstein et Geitner (1) eurent déterminé les conditions favorables à la substitution du chlore à l'hydrogène dans le groupe méthyl du toluène. L'action du brome sur le même carbure, étudiée par MM. Lauth et Grimaux (2), confirma les résultats publiés par les savants russes. En 1867, Volrath en Allemagne (3), MM. Lauth et Grimaux en France (4), établirent que le chlore réagit à chaud sur le xylène comme sur le toluène, mais il est probable que les dérivés alcooliques décrits par ces savants étaient des mélanges, les travaux de M. Fittig sur l'isomérie des trois xylènes n'ayant pas encore paru. Pour clore la série des monodérivés, je signalerai la préparation du chlorure métaxylique par M. Gundelach en 1876 (5) et une préparation (moins bonne que la précédente) des monobromures xylyliques par MM. Radziszewski et Wispek en 1882 (6).

A l'époque où j'entrepris mes recherches, on ne connaissait d'autres composés bisubstitués que ceux du paraxylène : M. Grimaux, en partant du bichlorure dérivé de ce carbure, avait découvert le premier glycol aromatique, ses éthers et l'aldéhyde correspondant, l'aldéhyde téréphtalique (7); les travaux tentés en vue d'isoler les autres isomères étaient pour la plupart erronés ou incomplets.

M. Rayman (8) avait indiqué comme bichlorure d'orthoxylène

$$C^6H^4(CH^2Cl)^2$$

---

(1) Beilstein et Geitner, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXIX, p. 332.

(2) Lauth et Grimaux, *Bulletin de la Soc. chim.*, p. 109; 1867.

(3) Volrath, *Zeitschrift für Chemie*, p. 488; 1866; *Bulletin de la Soc. chim.*, t. VII, p. 342.

(4) Lauth et Grimaux, *Bulletin de la Soc. chim.*, t. VII, p. 233.

(5) Ch. Gundelach, *Bulletin de la Soc. chim.*, t. XXVI, p. 42.

(6) Radziszewski et Wispek, *Berliner Berichte*, p. 1743; 1882.

(7) Grimaux, *Comptes rendus*, 1876; *Annales de Chim. et de Phys.* 4e série, t. XXVI, p. 331; 1872.

(8) Rayman, *Bulletin de la Soc. chim.*, t. XXVI, p. 42.

un corps fusible à 103° qui, d'après mes études, appartient à la série du paraxylène.

M. Hessert (1), dans un Mémoire sur le phtalide, avait assimilé au glycol phtalique un produit solide, impur, fusible entre 56° et 62°. Ce corps fournissait, par l'action du gaz chlorhydrique, un bichlorure non distillable et incristallisable : je prouverai que le glycol phtalique dépose en solution chlorhydrique bouillante un dichlorure volatil et cristallisable.

Dans un Mémoire déjà cité, où ils s'étaient proposé d'isoler les produits de substitution des trois xylènes, MM. Radziszewski et Wispek (2) avaient confondu les bibromures de l'orthoxylène et du métaxylène avec le bibromure paraxylénique.

Ils avaient donné comme température de fusion de ces corps 140° et 143°; j'ai trouvé pour le premier 94°, pour le second 77°.

En présence d'un désaccord aussi complet, je suis heureux d'invoquer l'autorité de M. Baeyer qui, pendant mes recherches, a obtenu le bibromure orthoxylénique comme produit accessoire dans un travail sur l'indonaphtène fait en collaboration avec M. Perkin, et lui a assigné 93° pour point de fusion (3).

Quant au mésitylène, je n'ai à mentionner que les expériences faites au laboratoire de la Sorbonne par M. G. Robinet, les publications de M. Vispek étant postérieures.

DIVISION.

C'est par l'étude des dérivés mésityléniques que je commencerai ce travail; je consacrerai un Chapitre aux dérivés des xylènes; je terminerai par l'exposé des propriétés

(1) HESSERT, *Berlin. Berichte* (*Bull. de la Soc. chim.*, 1879, t. II, p. 596).
(2) *Berlin. Berichte* (loc. citat.), et *Moniteur Quesneville*, oct. 1882.
(3) BAEYER et PERKIN, *Berlin. Berichte*, t. XVII, p. 122.

communes à tous les alcools aromatiques, à leurs éthers simples et par quelques considérations sur l'isomérie..

CHAPITRE PREMIER.

DÉRIVÉS DE SUBSTITUTION DU MÉSITYLÈNE.

Le mésitylène est une des trois triméthylbenzines connues $C^6H^3(CH^3)^3$. Il ne donne par oxydation qu'un acide monobasique, un acide bibasique et un acide tribasique. Il a donc une constitution parfaitement symétrique, et l'on peut prévoir que la substitution d'un halogène dans les chaînes latérales ne fournira qu'un seul dérivé, soit monosubstitué, soit bisubstitué, soit trisubstitué. C'est cette considération qui a conduit M. G. Robinet à étudier ce carbure, à isoler le monochlorure $C^6H^3(CH^3)^2\,CH^2Cl$, le dichlorure $C^6H^3(CH^2Cl)^2CH^3$, et à établir leur fonction chimique (1). Dans un travail commun, nous avons décrit le glycol correspondant à ce dichlorure, et montré que son éther dibromhydrique était identique au bromure fusible à 66°,4, que M. G. Robinet avait obtenu par l'action du brome sur le mésitylène en vapeur (2).

Dans le but de comparer leurs propriétés, j'ai préparé les trois bromures. Voici comment on obtient le premier :

Monobromure de mésitylène, bromure mésitylique

$C^6H^3(CH^3)^2CH^2Br$.

Le point d'ébullition du mésitylène du commerce n'est pas fixe : il varie de 162° à 170° ; mais sa rectification à l'aide d'un appareil à boules n'augmente pas les rendements en bromures et n'empêche pas la production de traces d'eau pendant la bromuration, quel que soit le soin

(1) Voir *Bulletin de la Soc. chim.* (I, 241; 1879) et *Comptes rendus* (février 1883).

(2) Voir *Comptes rendus* (mai 1883).

que l'on apporte à la dessiccation du brome. Pour transformer le mésitylène en monobromure alcoolique, on ajoute goutte à goutte au carbure bouillant la quantité voulue de brome.

On distille dans le vide le produit obtenu en recueillant les portions qui passent entre 140°-170°. Puis, par fractionnements à la pression ordinaire, on sépare un liquide bouillant à 230°-231° et se rapprochant du bromure mésitylique par sa composition (1). Abandonné pendant plusieurs jours à une température voisine de 0°, il se prend en cristaux blancs s'il est bien sec. Le carbonate de potasse en poudre n'arrête point la cristallisation. Par filtration à la trompe, compression, cristallisation dans l'éther, on obtient un corps fusible à 38°,3 et dont la composition répond à la formule $C^9H^{11}Br$.

Matière.					
0,292	$AgBr$.	0,276	d'où	Br pour 100.	40,21
0,290	CO^2..	0,575		H^2O.....	0,148

d'où

C pour 100.... 54,07 H pour 100.... 5,70

Les quantités exigées par la formule sont

C... 54,27 pour 100 H... 5,13 Br... 40,20

Vu au microscope, en lumière parallèle, ce bromure se présente sous forme d'aiguilles prismatiques, très allongées, très biréfringentes; les extinctions sont longitudinales. L'examen en lumière convergente apprend en outre que ces cristaux sont à deux axes, car on aperçoit des branches d'hyperbole qui se disloquent dès que l'on tourne le nicol

(1) *Analyses du liquide.*

Matière.		Trouvé.
0,277	Br pour 100.....	40,80
0,255	C pour 100.....	53,27
»	H pour 100.....	5,13

polariseur; de plus, le plan des axes optiques est parallèle à l'allongement, et ces axes sont fort écartés; le plus grand axe d'élasticité correspond au sens de l'allongement. Ces cristaux à deux axes et à extinctions longitudinales sont monocliniques ou orthorhombiques. Ils appartiennent plutôt à ce dernier système à cause de la fréquence des pointements rectangulaires et de la constance des extinctions longitudinales.

Chauffé au contact d'eau, ce bromure perd complètement son brome qui passe à l'état d'acide bromhydrique; c'est la propriété caractéristique des bromures alcooliques ou bromhydrines.

Bibromure mésitylénique.

$$C^6H^4\begin{cases} CH^3 \\ CH^2Br \\ CH^2Br. \end{cases}$$

M. G. Robinet l'a obtenu par la méthode des distillations fractionnées, mais les rendements sont meilleurs quand on opère comme il suit : Un ballon à long col contenant le mésitylène est chauffé au bain d'huile à une température que l'on élève progressivement de 160° à 200°. Le brome en quantité théorique se trouve dans un deuxième ballon sous une couche desséchante d'acide sulfurique. Un bain-marie permet, s'il est utile, d'élever sa température.

Entraîné par un courant d'acide carbonique sec qui barbote dans sa masse, le brome arrive à la surface du mésitylène bouillant qui l'absorbe. En même temps, l'acide carbonique en excès et l'acide bromhydrique résultant de la réaction se dégagent du ballon par un long tube vertical. Les vapeurs de mésitylène entraînées par le courant gazeux se condensent dans le tube vertical et refluent dans le ballon. La bromuration de 25^{gr} de carbure exige de quatre à six heures. Par refroidissement du produit, on a des

cristaux qui, filtrés à la trompe, se séparent lentement de la partie visqueuse qui les imprègne. Comprimés énergiquement, ces cristaux forment un gâteau noir d'où l'on extrait le bibromure par cristallisation dans les pétroles. Le rendement est égal à la moitié environ du poids de mésitylène mis en œuvre.

Le liquide visqueux séparé par la trompe est soumis à l'action de la potasse alcoolique, et les éthylines ainsi formées sont traitées par l'amalgame de sodium entre 140° et 160°. L'hydrogène naissant, dégagé pendant cette opération, enlève une grande partie du brome substitué dans le noyau et prend sa place, de sorte que l'on retombe sur des éthylines non bromées, comme l'indique l'équation suivante :

$$C^6H^2Br\begin{cases}CH^3\\CH^2OC^2H^5\\CH^2OC^2H^5\end{cases}+H^2=HBr+C^6H^3\begin{cases}CH^3\\CH^2OC^2H^5\\CH^2OC^2H^5\end{cases}$$

Des distillations fractionnées dans le vide séparent alors ces éthers en deux portions, l'un passant à 114°, l'autre entre 147°-150°. A la pression 775^{mm}, ces points d'ébullition sont 218° et 260°-268°. Ce sont ceux de l'éthyline correspondant à l'alcool mésitylique et à la monoéthyline du glycol mésitylénique impur. Toutefois l'analyse de la portion recueillie à 263°-265° indique un défaut de charbon (1) dû à la présence d'une trace de diéthyline bromée

$$C^6H^2Br\begin{cases}CH^2OC^2H^5\\CH^2OC^2H^5\\CH^3\end{cases}$$

bouillant vers 268°, nous le verrons, c'est-à-dire à une température trop voisine du point d'ébullition de la mo-

(1) Matière.

0,288	C pour 100.....	72,05	au lieu de	73,33
»	H pour 100.....	9,25	»	8,88

noéthyline du glycol pour que la séparation de ces deux corps puisse s'effectuer. Bref, l'éthyline passant entre 260°-268° fournit, par un contact prolongé avec une solution concentrée d'acide bromhydrique, du bibromure fusible à 66° qui vient en augmentation du rendement indiqué plus haut (1).

Le bibromure purifié fond à 66°,3-66°,4. Il est soluble dans l'éther, les pétroles et l'alcool, mais j'ai constaté que ce dernier solvant l'altère et le change en éthylines. Cette transformation est plus facile avec une solution alcoolique de potasse : on a ainsi la monoéthyline, dont le point d'ébullition est proche de 270° et qui régénère par l'action de l'acide bromhydrique bouillant le bibromure primitif.

Comme propriétés optiques, ce bibromure se présente sous la forme de prismes très allongés, très biréfringents, dont les extinctions sont longitudinales. Le plan des axes optiques est transversal, la bissectrice oblique par rapport à la face d'aplatissement et l'axe de l'allongement négatif. Ces cristaux sont plutôt monocliniques qu'orthorhombiques, en raison de l'obliquité des pointements.

Les observations microscopiques signalées dans ce Mémoire sont pour la plupart dues à l'obligeance de M. Fouqué, professeur au Collège de France, et de M. Michel Lévy, ingénieur des Mines. Je dois à ces deux maîtres la plus profonde gratitude pour leur bienveillance et le soin qu'ils ont pris de m'initier à ce genre d'études, aussi utile en Chimie organique qu'en Minéralogie, car le microscope polarisant permet d'identifier deux substances, ou de distinguer deux composés différents.

---

(1) *Analyse.*

Matière.	Contenant		Théorie.
gr			
0,457	Br pour 100.....	57,88	57,55
0,401	C pour 100.....	38,20	38,84
»	H pour 100.....	3,60	3,59

Ainsi on verra, à propos des xylènes, que les bromures isomères orthoxyléniques et métaxyléniques ont même aspect, qu'ils s'éteignent en long et sont négatifs; mais que dans l'un le plan des axes optiques est transversal, tandis que dans l'autre il est longitudinal. Cette différence indique la présence de deux corps et, pour ne l'avoir pas observée, plusieurs chimistes sont tombés dans l'erreur.

Glycérine mésitylénique ou mésicérine

$$C^6H^3\begin{cases}CH^2OH\\CH^2OH\\CH^2OH\end{cases}$$

L'obtention de cet alcool triatomique est intimement liée à celle du tribromure mésitylénique. Ce dernier ne se forme jamais qu'en très petites quantités, à cause des nombreux isomères qui prennent naissance en même temps que lui et de l'altérabilité par les haloïdes des groupes méthyles, surtout quand ces groupes occupent les positions caractéristiques du métaxylène (positions 1,3 ou 3,5, etc.). En bromant à chaud le mésitylène avec la quantité de brome suffisante, il est possible de séparer le tribromure par distillation dans le vide; il se trouve dans les portions passant de 190° à 205°, d'où on le retire par refroidissement, mais le rendement est faible. Après avoir en vain tenté de l'isoler des produits liquides dans lesquels il est en solution par distillation avec la vapeur d'eau, j'ai cherché à l'obtenir par l'intermédiaire de l'alcool triatomique correspondant.

Cet alcool peut se retirer du résultat brut d'une tribromuration. On saponifie le produit au réfrigérant ascendant par 30 fois son poids d'eau contenant en suspension un excès de carbonate de plomb.

Au bout de vingt-quatre heures, on opère la concentration sous pression réduite, après avoir filtré. A la solu-

tion réduite au $\frac{1}{100}$ dans laquelle se trouve la glycérine, on ajoute un peu d'oxyde d'argent pour précipiter les éléments du bromure de plomb à l'état d'oxyde de plomb et de bromure d'argent; on filtre, et par quelques gouttes d'hydrogène sulfuré, on précipite les traces d'oxydes métalliques restées en solution. La solution, filtrée de nouveau, est abandonnée dans le vide jusqu'à siccité. On procède ensuite à de nombreux lavages du résidu; d'abord à l'éther sec et au chloroforme bouillant pour séparer la glycérine du glycol mésitylénique et des corps organiques bromés, puis on la dissout dans un mélange d'alcool et d'éther qui laisse intacts les corps minéraux; enfin, après nouvelle évaporation du solvant, on reprend par une petite quantité d'eau qui enlève la glycérine sans toucher aux alcools bromés qu'elle renferme encore.

Malgré ces précautions, les résultats ne sont pas toujours constants; j'ai pu cependant obtenir par cette méthode un corps exempt de brome, dont la composition était sensiblement celle de la glycérine cherchée et qui, en solution bromhydrique, régénérait le tribromure fusible à 95°.

Analyse.

Matière.....	0,318
CO^2.....	0,742
H^2O.....	0,223

d'où

C correspond pour 100 à..	63,63	au lieu de	64,28
H » »	7,76	»	7,24

Il est avantageux de remplacer cette marche longue et pénible par la suivante :

Transformons, entre 180°-190°, le bibromure mésitylénique en tribromure, et saponifions par l'eau et le carbonate de plomb la masse visqueuse qui en résulte. Puis, après avoir évaporé au bain-marie dans le vide la solution

aqueuse de glycérine exempte d'oxyde de plomb et d'argent, redissolvons-la dans dix fois son poids d'eau, et agitons à plusieurs reprises avec de l'éther et du chloroforme; l'eau contient alors la glycérine à peu près pure, et l'abandonne par évaporation sous forme d'un liquide incolore, visqueux, très hygrométrique, insoluble dans l'éther et le chloroforme, miscible en toutes proportions à l'eau et peut-être à l'alcool. Au bout de plusieurs semaines, dans l'air sec, la masse visqueuse se solidifie presque entièrement et l'on aperçoit, comme dans l'échantillon précédemment analysé, des cristaux qui paraissent appartenir au système rhomboédrique. La valeur maximum de l'angle *mm* observée au microscope est de 117°; la double réfraction est faible; l'extinction a lieu suivant la bissectrice; les axes optiques sont dans le plan g^1. A l'air, ces cristaux tombent en déliquescence, mais dans l'air sec ils existent encore à une température de 40° (1).

Tribromure mésitylénique; tribromhydrine mésicérique

$$C^6H^3(CH^2Br)^3.$$

En solution bromhydrique bouillante, l'alcool triatomique se change en une huile rouge, puis par refroidissement en cristaux. Ceux-ci fondent à 94°,5 après compression et recristallisation dans l'alcool, ou mieux dans l'éther de pétrole, et sont identiques aux cristaux obtenus par bromuration directe.

Ils sont solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, les pétroles, et se présentent au microscope en longues aiguilles très biréfringentes, constamment négatives, dont l'extinction a lieu à 14° environ de la zone de l'allongement : elles sont donc monocliniques ou tricliniques. Elles donnent à l'analyse :

(1) L'analyse de la glycérine présente une difficulté provenant de ce qu'il est très rare de l'obtenir exempte de corps minéraux.

Matière.	AgBr.	Br pour 100.	Théorie pour $C^9H^9Br^3$.
0gr,226	0gr,359	67,6	67,3

Saponifié par l'eau à 120°, le tribromure abandonne facilement 64 pour 100 de son poids de HBr. Les rendements obtenus par cette marche détournée sont encore extrêmement faibles; ils s'élèvent en moyenne à 5 pour 100 du poids de mésitylène mis en œuvre.

Trichlorure mésitylénique; trichlorhydrine mésicérique $C^6H^3(CH^2Cl)^3$.

La mésicérine chauffée dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique abandonne une huile lourde qui est probablement la trichlorhydrine; celle-ci résulte encore de l'action du chlore en quantité dosée sur le mésitylène chauffé à 170°-190° au grand jour (1). Le liquide formé est fractionné dans le vide et on recueille les portions passant entre 175°-185° et entre 185°-200°. Toutes deux contiennent plus de chlore que le trichlorure (2). On fractionne de nouveau dans le vide en recueillant le liquide qui passe entre 170°-180°; celui-ci, distillé à la pression ordinaire, se décompose partiellement; mais on peut faire deux parts du liquide distillé : l'une passant entre 277°-280°, l'autre entre 280°-284°. Ces deux portions sont riches en trichlorure, ainsi que l'indiquent leur teneur en chlore (3) et les réactions suivantes : traitées

(1) Il faut cependant éviter le soleil qui détermine des réactions trop vives (lumière et dépôt de charbon), du moins quand le courant de chlore est rapide.

(2)

	Cl pour 100.	
Première portion.....	50,50	au lieu de 47,65
Seconde portion.....	51,9	

(3)

Liqueur.	Cl pour 100.	
277°-280°.....	46,70	au lieu de 47,65
280°-284°.....	48,05	

par le carbonate de plomb en suspension dans l'eau, elles perdent la plus grande partie de leur chlore et cèdent à l'eau pure une masse visqueuse. Celle-ci, purifiée par l'éther, puis chauffée avec de l'acide bromhydrique concentré, fournit le bromure fusible à 94°,5. On voit de plus que le point d'ébullition de ce trichlorure serait voisin de 280°. Je n'ai pas réussi à le faire cristalliser, non plus que le monochlorure.

RELATIONS PHYSIQUES.

Entre les points de fusion des trois bromures étudiés, il existe une relation remarquable par sa simplicité.

Le point de fusion du bibromure est la moyenne des points de fusion des deux bromures extrêmes :

		Différence.
Le monobromure fond à.. ...	38,3	
		28,1
Le bibromure »	66,4	
		28,1
Le tribromure »	94,5	
Le mésitylène »	— 59° — 60°	

J'ai solidifié ce carbure à l'aide de la neige d'acide carbonique.

APPENDICE AU CHAPITRE PREMIER.

Glycol mésitylénique bromé.

Dans le cours de ces recherches, j'ai obtenu accessoirement et en très petites quantités un corps dont l'étude présente de l'intérêt au point de vue de la connaissance de l'isomérie et de la variation de l'affinité dans les isomères. Lorsqu'on fractionne dans le vide le résultat brut de la tribromuration du mésitylène, la teneur en brome des portions qui passent entre 200° et 215° correspond sensible-

ment à la proportion indiquée ...le $C^9H^9Br^3$ (1). Celles-ci demeurent huileuses à ...re ordinaire et se composent par conséquent de ...omères.

Voici comment j'ai pu isoler l'un ...

On saponifie l'huile par trente fois s... d'eau tenant en suspension du carbonate de plom... ès vingt-quatre heures d'ébullition au réfrigérant ... lant, on évapore à siccité au bain-marie, sous pression ... uite, le liquide filtré à chaud. On reprend plusieurs fo... par l'éther ordinaire ou par l'éther légèrement alcoolisé le résidu sec, mélange de chlorure de plomb et de corps organiques. On abandonne le solvant à l'évaporation spontanée dans un verre à pied où l'on recueille alors, pour 25^{gr} de mésitylène employé, quelques décigrammes de cristaux qui grimpent le long des parois et qu'il faut purifier.

A cet effet, on épuise 4^{gr} à 5^{gr} de cristaux par 100 d'eau bouillante, et l'on filtre bouillant; par refroidissement, de belles paillettes nacrées se déposent. L'eau décantée sert à un nouvel épuisement des cristaux inattaqués, et les paillettes nacrées que donne cette seconde opération sont ajoutées aux premières. On continue ainsi jusqu'à ce que le liquide refroidi ne dépose plus. De l'ensemble des cristaux purifiés ensuite par cristallisations successives dans l'eau pure, on retire un solide blanc, nacré, sans odeur ni saveur, fusible à 121° (2), soluble dans 25 à 30 parties d'eau bouillante, moins encore dans l'éther à l'ébullition, mais

---

(1) *Analyses.*

	Matière.	Br pour 100.	Théorie pour $C^9H^9Br^3$.
Liquide bouillant à 200°-210°....	0,510	65,1	67,2
» 210°-215°....	0,342	66,3	

Ces teneurs varient d'ailleurs selon les opérations.

(2) J'ai trouvé sur un deuxième échantillon 125°-126° comme point de fusion. La solubilité dans l'eau et l'éther était la même; mais celui-ci contenait encore du brome en excès, comme l'indique l'analyse suivante.

beaucoup plus dans l'alcool, presque insoluble dans l'eau froide. L'analyse et l'étude de ses propriétés montrent que ce produit est un glycol mésitylénique bromé

$$C^6H^2Br \begin{cases} CH^2OH \\ CH^2OH. \\ CH^3 \end{cases}$$

Analyses.

Matière.		Trouvé.	Théorie.
0gr,182	Br pour 100.....	35,7	34,7
0gr,302	C pour 100.....	46,17	46,7
	H pour 100.	4,71	4,76

Vus au microscope, après compression et dessiccation, ces cristaux sont homogènes, tabulaires, ont des pointements très inclinés et des clivages irréguliers. On observe sur ceux que dépose une solution alcoolique des sphérolithes à éléments radiés qui, considérés individuellement, s'éteignent sous des angles très variables, allant jusqu'à 43°. Point de croix noires entre les nicols croisés, mais certains sphérolithes s'éteignent uniformément quand on interpose une lame de quartz entre les nicols croisés. Les sphérolithes se colorent tantôt d'une teinte uniforme, mais variable, d'un sphérolithe à l'autre, tantôt chaque sphérolithe montre à la fois, suivant une même orientation, des éléments de coloration opposée : il est donc doublement prouvé que les axes d'élasticité font des angles voisins de 45° avec les axes cristallographiques. Ces cristaux sont ou monocliniques ou tricliniques. Sur de plus beaux échantillons on constate que les extinctions se font sous un angle de 20°; cet angle est aussi celui des pointements. De plus, une autre face présente des clivages parallèles à sa longueur; enfin les extinctions et les axes d'élasticité sont parallèles au clivage. A la lumière convergente les cristaux paraissent très biréfringents. Perpendiculairement à la

face rectangulaire, les branches de la croix sont visibles et tournent à la façon des deux branches d'hyperboles, ce qui montre que les deux axes sont extrêmement rapprochés et que, si les cristaux sont tricliniques, les angles presque droits les rapprochent cependant du système monoclinique, de sorte qu'ils appartiennent vraisemblablement à une forme limite.

Bibromure de glycol bromomésitylénique

$$C^6H^2Br\left\{\begin{array}{l}CH^2Br\\CH^2Br.\\CH^3\end{array}\right.$$

Ce corps, isomère du tribromure de mésicérine, s'obtient par ébullition du glycol bromé avec une solution concentrée d'acide bromhydrique. On laisse refroidir et on purifie la masse cristalline par compression et par cristallisation dans l'alcool. On a un corps fusible à 81° qui, à l'air, perd facilement de l'acide bromhydrique : c'est sa plus remarquable propriété. Dans une seconde opération où j'ai employé l'éther de pétrole comme agent de purification, j'ai retrouvé le même corps. Je l'assimile à la bibromhydrine du glycol générateur par analogie de formation, mais je ne l'ai point analysé, l'ayant obtenu en trop petite quantité.

Chlorure de glycol bromomésitylénique

$$C^6H^2Br\left\{\begin{array}{l}CH^3\\CH^2Cl.\\CH^2Cl\end{array}\right.$$

Ce composé se prépare, comme le précédent, par ébullition prolongée du glycol en solution chlorhydrique. Il perd facilement de l'acide chlorhydrique à l'air ambiant et fond à 75°-76°.

Saponifié par une solution titrée de carbonate de soude,

il neutralise la quantité d'alcali exigée par la théorie, lorsqu'il est fraîchement préparé.

Acide bromo-uvitique

$$C^6H^2Br\left\{\begin{array}{l}CH^3\\CO^2H.\\CO^2H\end{array}\right.$$

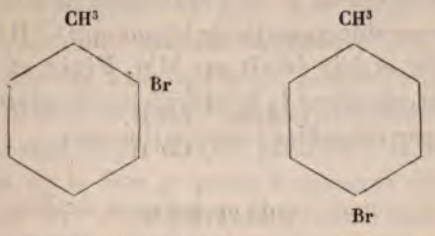
Le glycol bromé, oxydé en solution alcaline par le permanganate, fournit un produit fusible vers 250° et sublimable, probablement un acide alcool, car avec un autre échantillon j'ai obtenu deux fois un acide qui se charbonnait sans fondre à 285°. Cet acide blanc, cristallin, presque insoluble dans l'eau, ne l'est guère davantage dans l'éther même bouillant. L'alcool le dépose par évaporation en cristallites présentant la forme de bâtonnets renflés aux deux bouts, plus exactement de tibias raccourcis. On rencontre aussi, sous le champ du microscope, quelques groupements en éventail, très rarement des sphérolithes. Les bâtonnets s'éteignent en long; leur biréfringence est comprise au minimum entre 0,18 et 0,20, c'est-à-dire intermédiaire entre celle du spath et celle du rutile. Cet acide est bibasique, car il exige presque rigoureusement 2 équivalents de soude (faite en dissolvant du sodium dans l'eau) pour être saturé. Il faut plusieurs heures, même à chaud, pour que la saturation soit complète.

Le sel de soude se présente en cristaux tabulaires transparents. Sa solution aqueuse fait double décomposition avec le chlorure de calcium; cependant le sel de chaux est notablement soluble.

Pour achever l'étude du glycol bromé, il restait à déterminer les positions relatives du groupe méthyl inattaqué et du brome.

A cause de la symétrie du mésitylène, ces positions ne

peuvent être que ortho ou para, et par conséquent représentées par les symboles



C'est pour trancher entre ces deux formes que j'ai chauffé avec un excès de chaux le sel calcaire de l'acide bromo-uvitique, espérant ainsi le transformer en toluène ortho ou parabromé. Malheureusement, dans cette opération, je n'ai recueilli que quelques milligrammes d'un phénol solide, soluble dans la potasse aqueuse, et d'un autre corps insoluble dans ce réactif. En sublimant ce dernier, j'ai obtenu des gouttelettes qui, touchées avec un cristal microscopique de toluène parabromé, se prenaient en cristaux, mais peu franchement et seulement en partie; d'ailleurs l'odeur empyreumatique du produit sublimé dénotait son impureté. Bref, cet essai n'est point assez net pour permettre d'affirmer que le brome et le groupement méthyl inattaqué occupent la position para dans la molécule glycolique.

Ce bromoglycol est remarquable par le peu de stabilité de son bromure et de son chlorure.

Ce dernier se décompose lentement à l'air, comme si l'haloïde du noyau repoussait le chlore introduit par double décomposition dans les chaînes latérales. La répulsion d'un haloïde par un autre ou par lui-même dans le noyau benzinique est un fait bien connu, mais elle n'avait pas été constatée entre le brome des chaînes et celui du noyau.

L'existence de ce glycol bromé montre encore que, dans

la bromuration des carbures à une température élevée, il se fait des substitutions dans le noyau benzinique. A l'appui de cette observation, je dois également signaler la formation d'une notable quantité de bibromure $C^6HBr^2(CH^3)^3$, fusible à 60° et déjà décrit par MM. Fittig et Storer : ce bromure accompagne la bromhydrine du glycol, dont on le sépare par cristallisations fractionnées.

CHAPITRE II.

I. — Dérivés bisubstitués des xylènes.

Bibromure orthoxylénique, orthotolylénique, phtalique

$$C^6H^4\begin{cases}CH^2Br\\CH^2Br\end{cases}.$$

Ce corps, décrit par MM. Baeyer et Perkin pendant que je m'occupais de ces recherches, s'obtient aisément en faisant tomber goutte à goutte la quantité de brome théoriquement nécessaire à sa formation, dans l'orthoxylène chauffé au bain d'huile à une température que l'on élève progressivement de 140° à 180°. On règle l'écoulement du brome sur son absorption par le carbure ; le brome disparaît avec dégagement de gaz bromhydrique. Par refroidissement, la masse se solidifie ; on la filtre vivement à la trompe ; on lave à l'éther sur le filtre, puis, après compression, on purifie par cristallisations dans les pétroles. La quantité de bibromure (1) ainsi obtenu est au moins égale au poids de xylène employé.

C'est un corps blanc, dur, transparent, déposé en beaux cristaux par évaporation lente d'une de ses solutions (mélange d'alcool et d'éther ou mieux chloroforme).

---

(1) *Analyse.*

Matière.	Br pour 100.	
0,282	60,66	au lieu de 60,60

Ces cristaux semblent, à première vue, être des octaèdres orthorhombiques $b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$, d'autant plus que les cristaux élémentaires s'éteignent en long. Les autres caractères microscopiques sont : cristaux négatifs suivant l'allongement; le plan des axes optiques, perpendiculaire à g^1, ainsi que la bissectrice aiguë; la bissectrice obtuse se trouve dans l'angle aigu de g^1; elle est parallèle à la diagonale.

L'examen de la face g^1 porte à supposer que les cristaux doivent être classés dans le système monoclinique. Cette face, en effet, ne s'éteint pas rigoureusement en long, et montre des macles très fines suivant l'une seulement des deux faces p ou h^1; on aperçoit un clivage facile suivant la bissectrice aiguë, c'est-à-dire suivant le plan des axes, et c'est à 9° de ce clivage que se fait l'extinction. La biréfringence de ces cristaux, très supérieure à celle de la calcite, ne permet pas de se rendre compte de la dispersion. α, β, γ étant les indices principaux de réfraction, on trouve que γ correspond à la normale optique, α à bissectrice aigue avec la convention

$$\alpha > \beta > \gamma.$$

Enfin j'ai mesuré

$$mm = 76°, \quad e^1e^1 = 102°30'.$$

Deuxième échantillon $e^1e^1 = 103°$:

$$ph^1 = 98°, \quad e^1m = 124°30'.$$

Ce bromure est soluble dans six fois son poids de pétrole léger, plus soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, qui le laissent déposer par refroidissement. Il fond à 94°,9 (93° Baeyer et Perkin). Lorsqu'on tente de le distiller, il se décompose; cependant il est sublimable entre deux verres de montre. Sa densité solide est 1,934.

L'alcool le décompose par un contact prolongé. Sa solution alcoolique réagit sur les composés organiques sodés (alcoolates, benzoates). L'action de l'eau, qui le dédouble

en glycol et acide bromhydrique, démontre bien le caractère alcoolique de ce bromure.

Oxydé par une solution alcaline et bouillante de permanganate de potasse, il fournit un acide soluble dans l'eau, fusible vers 180° et qui, sublimé, donne de longues aiguilles fondant à 129° et 130°. Ces propriétés caractérisent l'acide phtalique : le corps envisagé appartient donc à la même série.

Glycol orthoxylénique, orthotolylénique, phtalique

$$C^6H^4 \begin{cases} CH^2OH \\ CH^2OH \end{cases}.$$

Au lieu de saponifier le bibromure par l'eau distillée, il est préférable de le mettre en suspension dans trente fois son poids d'une solution aqueuse de carbonate de potasse, contenant l'alcali strictement nécessaire à la saturation de l'acide bromhydrique qui prend naissance dans la réaction; on fait bouillir huit à dix heures dans un appareil à reflux. Le carbonate de potasse est alors presque totalement neutralisé. Ce mode d'opération offre les avantages de contrôler à la fois le caractère alcoolique du bromure et sa composition, et d'empêcher l'acide bromhydrique de réagir sur le glycol. On concentre la solution jusqu'à siccité au bain-marie et sous pression réduite; on reprend par l'éther sec qui dissout le glycol sans enlever les sels minéraux. Par évaporation lente de l'éther, un solide incolore, transparent, se dépose sous forme de tables rhomboïdales; il est soluble dans quatre fois son poids d'éther sec vers 18°, beaucoup plus dans l'eau et l'alcool, moins dans la benzine. Sa saveur est amère, son point de fusion compris entre 64°,2 et 64°,8. Cependant, lorsqu'il provient d'une solution aqueuse ou lorsqu'il a été sublimé entre deux verres de montre, il fond nettement à 62°,5. Ce corps a la composition d'un glycol xylénique.

Analyse :

Matière, 0,270, fournissant :

				Trouvé.	Théorie.
$H^2O = 0,176$	d'où	H pour 100....		7,25	7,24
$CO^2 = 0,682$	d'où	C	»	69,00	69,57

Il reste facilement en surfusion et en sursaturation aqueuse, d'où il se dépose en cristaux s'éteignant les uns en long, les autres obliquement. Les premiers sont positifs, les seconds négatifs. Le plan des axes optiques est transversal. Ces cristaux paraissent être monocliniques. J'ai pu mesurer exactement

$$mm = 59°$$

et très approximativement

$$ph' = 109°.$$

La chaleur développe dans ce glycol une odeur d'essence d'amandes amères.

Lorsqu'on le fait bouillir avec des solutions concentrées d'acide bromhydrique, il abandonne une huile qui se prend par refroidissement. La masse solide, purifiée par compression et cristallisation, régénère le bibromure de substitution, ainsi que l'indique l'examen des points de fusion et des propriétés optiques joint au dosage du brome.

Si l'on pèse le glycol employé et le bibromure formé, on trouve que la transformation du glycol en éther n'est jamais totale, même avec grand excès de solution acide. Ce fait est en rapport avec les lois déterminées par MM. Berthelot et Péan de Saint-Gille : il confirme une fois de plus la fonction chimique de ce dérivé oxygéné de l'orthoxylène.

Bichlorure orthoxylénique, orthotolylénique, phtalique

$$C^6H^4\begin{cases} CH^2Cl \\ CH^2Cl \end{cases}.$$

J'ai déjà dit que, par contact avec une solution concentrée et bouillante d'acide chlorhydrique, le glycol engendrait l'éther

$$C^6H^4\begin{cases} CH^2Cl \\ CH^2Cl \end{cases}.$$

C'est un solide blanc, cristallin, très soluble dans l'éther, les pétroles, l'alcool et le chloroforme. Ces solutions piquent horriblement les yeux.

Le chlorure pur fond à 54°,6, à 54°,8 après sublimation; il distille entre 239°-241° à la pression ordinaire, a pour densité solide 1,333 et contient la quantité de chlore voulue par la théorie :

Analyse.

Matière.	Cl pour 100.		
0,285	40,01	au lieu de	40,57

Tous ses solvants l'abandonnent sous forme de gouttelettes surfondues, ce qui rend son examen microscopique très difficile. On constate cependant que les extinctions sont longitudinales; que certains cristaux sont positifs, d'autres négatifs, et que le plan des axes optiques est perpendiculaire à l'allongement. Son véritable solvant est l'éther de pétrole léger, qui le dépose en cristaux absolument semblables à ceux du bromure avec lequel il est isomorphe :

$$mm = 76°30',$$
$$e^1m = 124°25'.$$

Quelques cristaux présentent les faces p et h^1; ce qui est fort rare dans le bromure. J'ai mesuré

$$ph^1 = 98°15'.$$

Deuxième mode d'obtention. — On peut appliquer à la production de ce carbure le mode général d'obtention que M. Henri Gautier et moi avons décrit (1). Il consiste à chauffer en tube scellé 35gr de perchlorure de phosphore et 10cc à 11cc d'orthoxylène, à une température que l'on élève graduellement en deux ou trois heures de 160° à 180°. En ouvrant le tube refroidi, il se dégage une énorme quantité d'acide chlorhydrique souillé de vapeurs qui piquent fortement les yeux; le dichlorure cherché reste dissous dans le protochlorure de phosphore. On évapore celui-ci au bain-marie, et on distille le résidu dans le vide. Entre 130° et 150° on obtient un liquide extrêmement mobile, qui se prend en masse par refroidissement dans l'acide sulfureux ou le chlorure de méthyle après addition d'un germe. On filtre à la trompe en maintenant le refroidissement et, après compression, on a le dichlorure presque pur (2).

DÉRIVÉS DU MÉTAXYLÈNE.

Bibromure métaxylénique; métatolylénique; isophtalique

$$C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^2Br \\ CH^2Br \end{matrix} \right.$$

Il est très difficile de produire du métaxylène pur en oxydant le xylène brut par l'acide azotique étendu. Il reste, en effet, du paraxylène inattaqué d'après ce qui suit. Ayant détruit les $\frac{4}{5}$ environ du xylène brut par oxydation (3) suivie d'une rectification, je réunis les résultats de plusieurs opérations et les oxyde de nouvean

(1) Voir *Bull. de la Soc. chim.*, t. XLIII, p. 1; et Notes inédites.

(2) *Analyse :* Cl pour 100, 40,60 au lieu de 40,57; point de fusion, 54°-54°,6; point de fusion du corps purifié, 54°,8.

(3) L'oxydation se faisait à la température d'ébullition de l'acide azotique étendu de 4 fois son poids d'eau.

jusqu'à destruction de la moitié du liquide; à la suite de deux rectifications successives, j'obtiens un carbure passant à 138°. Traité par le brome en vue de sa transformation en bibromure, il se convertit par refroidissement en un gâteau solide que je purifie par compression et par cristallisations fractionnées dans l'éther, le pétrole, le chloroforme. Les portions moins solubles sont surtout constituées par du bibromure paraxylénique, tandis que les portions solubles retiennent un bibromure fusible à 76°-77° qui correspond au métaxylène.

Pour obtenir ce dernier, il est préférable de partir du métaxylène pur, qui est aujourd'hui un produit commercial. On traite ce carbure comme l'orthoxylène en ayant soin, après absorption du brome, de refroidir la masse dans un mélange de glace et de sel. Après filtration à la trompe dans un filtre à double fond rempli de glace, on fait cristalliser dans les pétroles légers. Il rend moins de bibromure que ses deux isomères. La saponification par une solution de carbonate alcalin des parties liquides qui, sous l'influence de la trompe, se séparent du bromure solide, fournit un corps visqueux soluble dans l'eau. La solution aqueuse filtrée, concentrée et bouillie avec de l'acide bromhydrique, donne une nouvelle quantité de bibromure brut qui vient augmenter le rendement de la première opération.

Analyse.

Corps brut : Br pour 100..... 59,40

	Matière.				Théori
Corps purifié :	0,314	Br pour 100....	60,27	au lieu de	60,0
»	0,423	C »	35,93	»	36,3
»	»	H »	3,16	»	3,0

(CO^2..... 0,557 H^2O..... 0,128)

Le bibromure de métaxylène offre l'aspect de cristaux blancs, durs, friables qui sont mesurables si l'on aban-

donne plusieurs mois à l'air le résultat de la bromuration ou la solution du bromure dans le chloroforme; on obtient surtout avec ce dernier de longues aiguilles prismatiques, transparentes, très allongées, dont l'angle $mm = 82°$ à $82°,5$. Ces cristaux sont maclés et présentent la face h^1 (avec une inclinaison $h^1 m = 49°$), comme face d'aplatissement. La base est toujours peu nette; cependant, j'ai pu mesurer $pm = 90°, 30'; 90°$.

Les microlithes s'éteignent en long, sont négatifs; le plan des axes optiques est longitudinal, parallèle à la face aplatie. La bissectrice aiguë est perpendiculaire à l'allongement, l'autre bissectrice parallèle à cette même direction, axes optiques très écartés, clivage parallèle à h^1. Ces cristaux sont orthorhombiques ou très voisins de cette forme. Ce bromure, soluble dans trois fois son poids de pétroles légers, plus soluble dans l'éther et le chloroforme que ses isomères, est saponifiable par l'alcool. A l'état de pureté, il fond à 76° et ne pique plus les yeux; sublimé il fond à 75°. Sa densité, qui vers 0° est égale à 1,734, devient 1,615 à 80° (liquide). L'eau le saponifie complètement à l'ébullition, et, quand on l'additionne de permanganate de potasse, le transforme en isophtalate ou métaphtalate de potasse soluble dans l'eau. En effet, l'acide de ce sel précipité par le gaz chlorhydrique est blanc, fusible au-dessus de 300°, sublimable; fondu avec le perchlorure de phosphore, refroidi pour être additionné d'alcool méthylique et chauffé de nouveau, il se change en isophtalate de méthyle. Cet éther, séparé par l'eau du perchlorure en excès et purifié par cristallisation dans l'alcool, fond à 62°-63°. M. Baeyer a indiqué 64°-65° pour point de fusion du même corps. Ces deux caractères ne laissent aucun doute sur l'identité de l'acide extrait du bibromure fusible à 77° avec l'acide isophtalique.

Glycol métaxylénique, métatolylénique, isophtalique

$$C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^2OH \\ CH^2OH \end{matrix} \right.$$

Il se prépare comme l'orthoglycol en saponifiant le bromure au réfrigérant ascendant par une solution titrée de carbonate de potasse. La composition du bibromure a été contrôlée par un dosage alcalimétrique de la quantité de carbonate neutralisé pendant la saponification. Au bout de sept heures d'ébullition, on évapore à sec au bain-marie sous pression réduite; on reprend par l'éther qui dissout le glycol. Cette solution abandonnée à l'évaporation spontanée laisse un dépôt cristallin, blanc, opaque, de saveur amère : c'est le glycol métaxylénique.

Analyse.

Corps brut.		Corps pur.		Théorie.
Matière.....	0,270	Matière.....	0,305	»
C pour 100..	68,70	C pour 100..	69,20	69,57
H »	7,48	H »	7,40	7,25

Par ordre de pouvoir dissolvant, l'alcool, l'eau, l'éther, la benzine s'évaporent en laissant le corps à l'état surfondu, si bien qu'il n'apparaît qu'en microlithes maclés à extinctions obliques par rapport à la ligne de macle. La partie gauche du faisceau s'éteint à 27°; la partie droite à 44°. Tous les cristaux sont négatifs et leurs axes très rapprochés; cependant la superposition des éléments ne permet pas de certifier cette dernière propriété.

Remarque.— Les composés de la métasérie cristallisent difficilement et sont très altérables.

Ce glycol est soluble dans l'éther qui l'enlève partiellement à la solution aqueuse. L'eau en dissout plus de son poids à 10° et le retient en sursaturation au point qu'un germe semble indispensable à la prise en cristaux, si bien

qu'on peut le croire soluble en toutes proportions. Le glycol métaxylénique fond à 46°-47° et demeure longtemps en surfusion. Il est sublimable entre deux verres de montre et fond alors à 47°. Sa densité liquide est 1,135 à 53° ou 1,161 à 18° (en surfusion). Son coefficient de dilatation ne diffère pas sensiblement de celui de l'orthoglycol, car les deux alcools placés successivement dans un même réservoir thermométrique et chauffé de façon à parcourir une longueur capillaire identique ont exigé une élévation de température égale :

17°,3 pour l'orthoglycol, entre 36° et 52°.
17°,7 » le métaglycol, » 60° et 77°.

J'ai constaté en outre sur l'orthoglycol que la dilatation était régulière, même lorsque le liquide surfondu s'abaissait au-dessous du point de fusion : une égale longueur de la tige capillaire est en effet parcourue, quand le liquide s'élève de 60°,2 à 67° ou de 66° à 72°,8. Chauffé avec une solution bromhydrique concentrée, il régénère le bibromure qui lui a donné naissance (1).

Bichlorure métaxylénique, métatolylénique isophtalique

$$C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^2Cl \\ CH^2Cl \end{matrix} \right.$$

Ce corps se prépare en faisant bouillir le glycol métaxylénique dissous dans l'acide chlorhydrique concentré. Une huile lourde tombe au fond du vase et se concrète le

(1) Le glycol métaxylénique semble oxydable à la longue par l'oxygène de l'air; son point de fusion varie : j'ai trouvé sur un vieil échantillon 49°, sur un autre plus ancien 48°-52°; en même temps la teneur du produit en carbone et en hydrogène avait notablement diminué (C pour 100, 66,4; H, 6,66). Le glycol orthoxylénique présente une particularité analogue. Ces glycols dissolvent facilement les sels minéraux, surtout le bromure de potassium : il faut parfois tenir compte de cette propriété dans l'analyse de ces corps.

lendemain en cristaux incolores, fusibles à 34°,2 après compression et à 34°,1 après sublimation.

Analyse.

Matière.	Cl pour 100.	
0,300	40,13	au lieu de 40,57

Sa persistance à demeurer surfondu est remarquable. Un cristal de métabromure à la température de 30° ne trouble pas la surfusion, ce qui démontre que les deux corps ne sont point isomorphes.

L'éther, l'alcool, le chloroforme, les pétroles sont des solvants de ce corps. Sa densité solide est 1,302 à 20°; sa densité liquide 1,202 vers 40°. Il bout entre 250° et 255°.

Les microlithes déposés d'une solution éthérée s'éteignent très obliquement (36°, 37°, même 42°). Ils sont positifs. Des cristaux plus grands formés par évaporation d'une solution d'éthers de pétroles présentent certaines faces symétriques, d'autres sont couchés parallèlement au plan g^1. Ces derniers s'éteignent encore obliquement par rapport à l'arête d'allongement. Le plan des axes, qui est perpendiculaire à la face g^1, est incliné de 25° sur cette arête.

L'obliquité des extinctions porte à classer ces cristaux dans le système triclinique ou dans le système monoclinique. La présence de faces symétriques tranche en faveur de ce dernier système.

Quoique les fonctions chimiques des dérivés xyléniques ne laissent aucun doute sur leur constitution, j'ai pris la densité de vapeur du métachlorure : en opérant par la méthode de V. Meyer, dans la diphénylamine, j'ai trouvé sur un échantillon brut 6,26 ; sur un autre échantillon purifié par cristallisations et compression, 6,01 au lieu de 6,05 (théorie).

Matière employée..... $0^{gr},180$

Volume de gaz, $24^{cc},5$ (azote) ; température, 12° ; pression atmosphérique corrigée, 760,4.

$$D = \frac{0,180 \times (1 + 12\alpha) \times 760}{24,5 \times 1,293 \times 750} = 6,011.$$

II. — Dérivés monosubstitués des xylènes.

Les dérivés monobromés des xylènes se préparent, comme les dérivés bisubstitués, en laissant tomber goutte à goutte la quantité théorique de brome dans le carbure chauffé entre 140° et 160°. Je rappelle que MM. Radziszewski et Wispek ont vraisemblablement préparé les deux bromures isomères.

Bromure d'orthoxylyle : monobromure d'orthoxylène

$$C^6H^4 \begin{cases} CH^2Br \\ CH^3 \end{cases}.$$

Ce composé se trouve dans les portions qui passent entre 170-175°, sous une pression mercurielle de 5^{mm}. A l'air libre, il distille entre 217°-221°, mais avec une décomposition partielle qui devient très notable quand on se sert de bouchons en caoutchouc. Cette opération est extrêmement pénible pour les yeux de l'opérateur, à cause des vapeurs irritantes qui se dégagent ; les rendements sont mauvais.

Alcool orthoxylique : orthotolylique

$$C^6H^4 \begin{cases} CH^2OH \\ CH^3 \end{cases}.$$

Sans chercher à purifier complètement ce bromure, je l'ai saponifié par 40 à 50 fois son poids d'eau alcaline en le faisant bouillir dix heures au réfrigérant ascendant. L'alcool orthoxylique reste dans le liquide filtré : l'évapora-

tion de l'eau, même sous pression réduite, n'en permet pas la séparation, car il est entraîné par la vapeur d'eau. Sans une très légère odeur aromatique, il semblerait que le solvant ne retient rien en solution. L'eau saturée de carbonate de potasse ou de chlorure de potassium pur laisse surnager un corps solide qui est l'alcool orthoxylique, comme l'indiquent l'analyse et l'examen de ses propriétés chimiques :

Matière, 0,272, correspondant à $CO^2 = 0,721$, $H = 0,195$,

d'où

C.....	72,30	pour 100 au lieu de	72,70
H.....	7,96	»	7,57

L'alcool orthoxylique, blanc, dur, a une faible odeur aromatique et une saveur amère très peu prononcée; il fond à 34°,2, bout vers 217° sous la pression de 757, et peut rester en surfusion pendant plusieurs jours. Il est soluble dans 100 parties d'eau froide, 66 d'eau bouillante, plus encore dans l'éther et l'alcool. Sa densité solide est environ 1,08, sa densité liquide 1,023 à 40°. Vus au microscope, les cristaux élémentaires de l'alcool orthoxylique déposés d'une solution alcoolique s'éteignent presque tous longitudinalement; dans un même faisceau, cependant, quelques cristaux sont positifs, comme si la face d'aplatissement contenait les axes d'élasticité β et γ. Les axes optiques sont dans le sens de l'allongement, et les clivages parallèles à la face d'aplatissement : la forme cristalline appartient donc vraisemblablement au système orthorhombique. Oxydé en liqueur tiède et alcaline par le permanganate de potasse, il se change en acide orthotoluique, fusible à 103°, ce qui démontre que l'alcool étudié dérive bien de l'orthoxylène.

Chlorure d'orthoxylyle

$$C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^2Cl \\ CH^3 \end{matrix} \right.$$

Il se forme quand on attaque l'alcool par l'acide chlorhydrique concentré; mais, malgré un contact de plusieurs jours, on ne l'obtient pas chimiquement pur. Il reste des traces d'alcool inattaqué qui, à la distillation, réagissent sur le chlorure et donnent des produits de polymérisation.

Bromure de métaxylène, de métaxylyle, de métatolyle

$$C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^2Br \\ CH^3 \end{matrix} \right.$$

La préparation de ce composé est analogue à celle de l'orthobromoxylyle. Le métadérivé passe en grande quantité avec décomposition entre 215°-220°, sous la pression 760^{mm}. Toutefois il incommode un peu moins que l'orthodérivé.

Alcool métaxylique, métatolylique

$$C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^2OH \\ CH^3 \end{matrix} \right.$$

Ce composé s'obtient comme son isomère, et sa préparation offre les mêmes difficultés. Ainsi que l'alcool orthoxylique, il est entraîné par l'eau et n'en est séparé que par addition de sels potassiques.

Analyse.

Corps surnageant, matière 0,374; corps distillé, matière 0,244.

Pour 100.			Théorie.
C.....	79,20	78,55	78,60
H.....	8,41	8,32	8,25

L'alcool métaxylique est liquide, légèrement odorant, peu amer, incolore, distille vers 217°, s'épaissit vers — 21°, mais ne se congèle pas. Il est soluble dans 20 parties d'eau froide environ, un peu plus soluble à chaud, beaucoup plus encore dans l'éther et l'alcool. Sa densité à 0° est 1,036, et non 0,915 comme l'indique M. Radziszewki (1). Par oxydation à l'aide du permanganate en solution tiède et alcaline, on obtient l'acide isotoluique ou métatolylique fusible à 107°-108°, correspondant à la série du métaxylène.

Chlorure métatolylique, métaxylique

$$C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ CH^2Cl \end{cases}.$$

C'est le produit obtenu à l'état impur par MM. Grimaux et Volrath en partant du xylène de la houille. M. Gundelach l'a isolé en chlorurant le métaxylène. Il prend également naissance quand on fait bouillir l'alcool métaxylique avec de l'acide chlorhydrique.

CHAPITRE III.

I. — Propriétés générales des alcools primaires aromatiques.

Le glycol paraxylénique se distingue des glycols de la série grasse par les caractères suivants, que M. Grimaux a signalés :

1° Les hydracides l'éthérifient complètement.

2° La potasse alcoolique transforme ses éthers en éthylines.

Ces propriétés sont communes à tous les alcools aromatiques, et c'est, je le rappelle, en utilisant l'action de l'acide chlorhydrique sur les alcools, que j'ai obtenu pour la première fois les chlorhydrines xyléniques et mésicériques.

(1) *Berlin. Berichte*, p. 1744; 1882.

Je vais indiquer d'autres réactions communes aux corps aromatiques.

3° *Action des hydracides sur les éthylines.* — Les éthylines aromatiques elles-mêmes s'éthérifient par les hydracides; la monoéthyline paraxylénique en particulier se dissout dans l'acide chlorhydrique et s'y transforme en dichlorure dès qu'on élève la température (1).

4° *Action des alcools sur les éthers.* — L'action inverse de l'alcool sur les chlorures et les bromures aromatiques se fait aussi à toutes les températures, si bien que la réaction semble réversible, et l'on est conduit à chercher la limite de la décomposition de l'éther simple par l'alcool.

Avant d'indiquer les résultats auxquels je suis arrivé, je fais remarquer que, dans la série grasse, M. Berthelot (2) a le premier signalé l'action de l'alcool sur les éthers glycériques, et que MM. Friedel et Crafts ont établi la généralité du phénomène en complétant l'étude de l'éthérification (3). J'ajoute que certains éthers gras sont décomposés par les alcools : je l'ai constaté en faisant réagir à la température de 100° l'alcool ordinaire sur l'oxalate de méthyle ou l'esprit de bois sur l'oxalate d'éthyle ; parmi les produits de décomposition, on trouve une grande quantité d'acide carbonique.

Je reviens aux éthers simples aromatiques, et vais d'abord comparer la vitesse de saponification par l'alcool des trois bromures xyléniques.

On abandonne en tubes scellés des poids égaux d'alcool et de bibromures à une température de 30° à 32°. De temps à autre, on ouvre des tubes et on dose l'acide mis en liberté

---

(1) Le corps solide obtenu à l'ébullition fond à 100° après purification par l'alcool et contient 39,7 pour 100 de chlore au lieu de 40,40. Matière employée, 0gr,274.

(2) Berthelot, Thèse, 1854 : *Action de la glycérine sur l'éther butyrique*, p. 51; *Action de l'alcool sur la monobenzoïcine*, p. 78.

(3) Friedel et Crafts, *Bull. de la Soc. chim.*, p. 100; 1864.

à l'aide d'un compte-gouttes rempli de soude titrée et de phtaléine (pour obtenir la soude exempte de carbonate, je dissolvais le sodium dans l'eau).

	Qnantité d'acide libre après		
	46^h. gouttes	120^h. gouttes	216^h. gouttes
Paraxylène bibromé.....	3	5	8
Orthoxylène bibromé.....	10	15	25
Métaxylène bibromé.....	16	27	72 (1).

Au bout de deux cent seize heures les quantités d'éthers solides disparues sont à peu près proportionnelles aux quantités d'acide libre, car

	mgr	mgr
Le parabromure avait perdu sur	400.....	23
L'orthobromure	» »	48
Le métabromnre	» »	140

1° Les éthers simples aromatiques sont notablement attaqués par l'alcool à des températures où l'attaque des éthers gras par l'alcool n'est pas sensible.

2° La vitesse de saponification est maxima pour le métadérivé, minima pour le paradérivé.

A 100° le même mélange est si vivement attaqué en quelques heures qu'il est impossible de doser le bromure restant dissous dans les éthylines. Une faible pression se fait sentir dans les tubes et l'odeur de bromure d'éthyle se manifeste :

	Quantité d'acide libre au bout de			
	5^m. gouttes	15^m. gouttes	6^h. gouttes	22^h. gouttes
Paraxylène bibromé.....	5	24	60	40
Orthoxylène »	11	25	58	42
Métaxylène »	19	31	60	40
Mésitylène »	14	»	46	42 (2).

(1) Le liquide avait rougi.

(2) 42 gouttes correspondent ici à 6 pour 100 environ du brome total contenu dans le bibromure primitif.

Les vitesses d'éthérification conservent donc le même sens que dans le cas précédent jusqu'à ce qu'une première limite, correspondant à un maximum d'acide libre, soit atteinte ; après quoi la marche du phénomène est identique pour les trois isomères, si du moins l'on se règle, pour l'observer, sur les quantités d'acide mises en liberté. Le dérivé mésitylénique se comporte d'une manière analogue. La considération des vitesses de saponification est ici intéressante; elle explique les erreurs commises par MM. Rayman, Radziszewski et Wispek.

J'ai dit combien il était difficile d'obtenir le métaxylène exempt de paraxylène. Il en résulte que, si l'on bromure un mélange des deux carbures et qu'on purifie ensuite par l'alcool les produits formés, ce solvant ne laisse déposer que le parabromure, l'autre dérivé s'altérant beaucoup plus vite au contact de l'alcool. Le même raisonnement s'applique au dérivé de l'orthoxylène.

Il reste à prouver :

1° Que les autres alcools de la série grasse, comme l'hydrate d'éthyle, décomposent les éthers aromatiques ;

2° Que les chlorures aromatiques sont, comme les bromures, altérés par les alcools.

Dans ce but, on chauffe en tubes scellés l'alcool amylique et les produits de substitution dans les proportions indiquées par l'équation

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2Br\\CH^2Br\end{matrix}\right. + 2C^5H^{11},OH = C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2OC^5H^{11}\\CH^2OC^5H^{11}\end{matrix}\right. + 2HBr.$$

	Quantités d'acide libre au bout de			
	6h. gouttes	22h. gouttes	23h. gouttes	54h. gouttes
Bibromure de paraxylène...	28	24	24	24
» orthoxylène..	25	26	»	»
» métaxylène ..	»	26	»	»
» bichlorure...	26	26	35	24

	Bibromure inattaqué.			
	mgr	mgr	mgr	mgr
Paraxylène (sur 400mgr)..	185	»	»	»
Orthoxylène »	196	165	190	»
Métaxylène »	»	60	»	»
Bichlor. parax. (sur 294).	277	258	»	167

On voit :

1° Que tous les alcools réagissent sur les éthers aromatiques;

2° Que la formation d'acide libre qui prend naissance dans la décomposition des bromures tend vers une limite qui est la même pour les trois isomères, 5 pour 100 environ de l'acide total, quoique la quantité de bromure inattaqué soit manifestement moindre dans la série métaxylénique.

3° Les chlorures sont moins altérables par l'alcool que les bromures.

La décomposition presque totale du dérivé métaxylénique prouve que cette série donne facilement des bromoamylines, comme si une moitié de l'alcool suffisait à transformer l'éther aromatique tandis que l'autre moitié absorbe l'acide bromhydrique mis en liberté pendant la transformation, ainsi qu'il résulte du titrage. Ce sont ces faits qu'expriment les formules suivantes :

$$C^6H^4\begin{cases}CH^2Br\\CH^2Br\end{cases} + C^5H^{11},OH = C^6H^4\begin{cases}CH^2OC^5H^{11}\\CH^2Br\end{cases} + HBr,$$

$$C^5H^{11},OH + HBr = C^5H^{11}Br + H^2O.$$

Cette remarque explique pourquoi on n'arrive pas à une limite unique de décomposition pour les bromures. Des réactions secondaires, variables avec la nature des corps, viennent entraver l'antagonisme entre l'action directe et l'action inverse.

Conclusion. — Il ressort de ces expériences qu'il faut se garder d'employer les alcools pour purifier les éthers simples aromatiques, surtout ceux de la métasérie.

5° *Action de l'eau.* — Les trois bromures xyléniques dérivent de glycols primaires, puisque chacun d'eux, par oxydation, donne un acide possédant le même nombre d'atomes de carbone ; ils devront donc, à l'égard de l'eau, suivre les lois établies par MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles et avoir une limite de saponification identique, à l'encontre des éthers gras isomères provenant d'alcools primaires, secondaires, tertiaires.

Pour vérifier ce fait important, j'ai chauffé, en tubes scellés à 100°, des quantités d'éthers bromhydriques et d'eau calculées selon l'équation

$$C^6H^4(CH^2Br)^2 + 2H^2O = C^6H^4(CH^2,OH)^2 + 2HBr,$$

puis j'ai dosé l'acide bromhydrique mis en liberté à l'aide d'une solution titrée de soude obtenue par dissolution de sodium dans l'eau. Les tubes renfermant le mélange étaient assez petits pour maintenir l'eau liquide. Afin de remplir cette condition, je me servais (pour 0,84 de bromures) des tubes de dégagement communément usités (diam. : 2^{mm} à 3^{mm}; long. : 50^{mm}). Dans un tel tube, fermé à une extrémité, je plaçais le bromure, et j'étirais l'autre extrémité sans la fermer; j'abandonnais plusieurs jours tube et bromure dans le vide, enfin j'introduisais l'eau à l'aide d'une pipette effilée, et je fermais à la lampe.

Voici les résultats obtenus :

	Quantités d'acide libre (gouttes) après			
	1 h. 45 m.	22 h.	114 h.	216 h.
Bibromure de paraxylène $C^6H^4(CH^2Br)^2$.....	28	45	47	décomposé
Bibromure d'orthoxylène $C^6H^4(CH^2Br)^2$.....	12	48	65 (devenu brun)	Id.
Bibromure de métaxylène $C^6H^4(CH^2Br)^2$.....	8	45	48	Id.
Bibromure de mésitylène $C^6H^3(CH^3)(CH^2Br)^2$...	»	30	48	Id.

Il n'y a donc pas limite à proprement parler, mais temps d'arrêt dans la décomposition, après quoi les corps se charbonnent. Le temps d'arrêt se fait lorsque 9 pour 100 environ de l'acide total sont mis en liberté. La destruction totale des bromures est probablement due à la déshydratation lente des glycols par l'hydracide gazeux, et aux polymérisations résultant de la déshydratation. On remarque que cette limite s'écarte de celle que fournissent les alcools gras mono et polyatomiques (1), car M. Villiers a donné 87,7 pour limite du système inverse $C^2H^6O + \frac{1}{2}HCl$. On trouverait donc pour le système $C^2H^6O + HCl$ un nombre plus petit et se rapprochant de la limite indiquée par MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles pour les alcools monoatomiques et les acides gras. Malgré ces différences entre les corps gras et les corps aromatiques, nous pouvons affirmer :

1° Que les bromures glycoliques primaires aromatiques ont tous même limite de décomposition par l'eau (arrêt à la même limite);

2° Que la vitesse seule de saponification les distingue;

3° Que les bromures xyléniques qui résistent le mieux à l'action des alcools sont ceux qui résistent le moins à celle de l'eau.

Quand on ajoute un excès d'eau, la vitesse de saponification augmente. Nous avons vu précédemment qu'au bout de 1^h45^m le paraxylène dégage une quantité d'acide représentée par 28. Un autre tube chauffé en même temps et contenant le double d'eau a fourni une quantité d'acide égale à 42.

Contre toute attente, la limite de saponification des chlorures est inférieure à celle des bromures : elle s'élève à 4 pour 100 environ de l'acide total.

---

(1) Villiers, Thèse n° 447, F.S.P.; juillet 1880.

	A 100° HCl libre (gouttes) après		
	6h.	24h.	50h.
Chlorure paraxylénique	15	19	21
» mésitylénique	»	»	16

	A 135°-140° acide libre (gouttes) après	
	45h.	65h.
Chlorure paraxylénique	21	22
» mésitylénique	20	»

La limite est indépendante de la température. A 140° le dérivé xylénique commençait à noircir dans la dernière expérience.

6° *Action de l'éther vinique.* — L'éther réagit sur les bromures aromatiques dès la température de 100°. Après un contact de quelques heures, à 180°, ces deux corps donnent du bromure d'éthyle qui distille entre 40° et 50°. Quoique mélangé d'éther, le liquide condensé est plus lourd que l'eau, un peu soluble, sucré; il brûle avec une flamme verte. La formule suivante rend compte du phénomène

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2Br\\CH^2Br\end{matrix}\right. + 2\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\} O = C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2OC^2H^5\\CH^2OC^2H^5\end{matrix}\right. + 2\,C^2H^5Br.$$

Cette réaction ne semble pas limitée. En chauffant en effet de l'éther ordinaire et des bromures ou chlorures aromatiques en tubes scellés et en proportions indiquées par l'équation précédente (1), la quantité de corps solides inattaqués est bien petite au bout de 96 heures, ainsi qu'il résulte de ce Tableau :

(1) La contenance des tubes scellés est environ 7 à 8 fois le volume de l'éther. Bromure employé dans chaque expérience : 1gr,003.

Action de l'éther ordinaire :

Températures observées : 157°, 167°, 158°, 160°, 150°, 167°.

	Quantités de bromures inattaqués pour 100 au bout de		
	17h.	43h.	96h.
Parabromure $C^6H^4(CH^2Br)^2$.....	32	6,5	2
Métabromure »	»	6	1,2
Parachlorure $C^6H^4(CH^2Cl)^2$.....	»	28	plus de 6

Parabromure inattaqué à 200° au bout de quarante heures : 1,1 pour 100.

On voit donc que :

1° *L'attaque augmente avec le temps et avec la température jusqu'à disparition des bromures;*

2° *Que les chlorures sont aussi attaqués par l'éther quoique moins rapidement que les bromures.*

L'éthyline est, avec le bromure d'éthyle, le principal résultat de l'opération ; cependant j'ai constaté la formation de traces d'acide bromhydrique et d'eau, quoique l'éther ait été distillé deux fois sur le sodium.

La présence de l'hydracide est certainement liée à celle de l'eau. J'ajoute que les mélanges prennent avec le temps une teinte brune de plus en plus foncée; seul le tube de parachlorure, chauffé pendant 43 heures, était resté à peu près incolore.

Conséquence. — La réaction n'étant point limitée, un excellent moyen d'obtenir les éthylines aromatiques consistera à chauffer vers 150° les bromures et chlorures correspondant aux éthylines avec un excès d'éther ; mais on devra se garder de laisser un espace vide trop considérable dans le tube scellé.

II. — Relations d'isomérie.

Après avoir isolé les dérivés de l'ortho et du métaxylène, j'ai cherché si leurs propriétés physiques se reliaient à celles du paraxylène par des relations simples. Dans ce but, j'ai déterminé avec soin les points de fusion de ces corps, leur densité, et, pour apporter plus de rigueur dans les comparaisons, j'ai refait les dérivés tollyléniques décrits par M. Grimaux en partant du paraxylène cristallisé : mes résultats concordent avec les siens.

Les points de fusion indiqués plus bas ont été fixés en plaçant le corps dans un tube capillaire accolé au réservoir d'un thermomètre.

La décomposition par l'eau des éthers et la difficulté de les mouiller laissent quelques incertitudes sur la valeur des densités solides, et les densités liquides ne présentent pas toute la précision que comporte la méthode habituelle, à cause des températures élevées auxquelles il faut recourir ; cependant l'erreur dans les deux cas n'affecte guère que la troisième décimale. Pour trouver les densités liquides, le corps fondu au bain d'huile était aspiré à la hauteur d'un repère marqué sur le col d'un réservoir jaugé. Ce réservoir avait la forme d'une ampoule terminée par deux tubes capillaires. Pour densité liquide, je prenais, à la température du bain d'huile, le rapport du poids du corps contenu dans l'ampoule au volume de celle-ci. Les résultats obtenus dans ces recherches sont l'objet des Tableaux suivants :

I. — Points de fusion.

	Paraxylène.	Orthoxylène.	Métaxylène.
Bibromure.....	143	94,9	77
Bichlorure.....	100,5	54,8	34,2
Glycol.....	113	62	46,5
Carbures.....	16	?	?

De l'inspection de ce Tableau il ressort que :

Relation. — *D'une série à une autre, la différence entre les points de fusion des composés similaires est constante. Elle est égale à 66° de la série du paraxylène à celle du métaxylène et à 45°-48° de la série du paraxylène à celle de l'orthoxylène.*

Cette relation n'a lieu que si *tous* les groupes latéraux sont altérés de la même façon par voie de substitution, ou par une double décomposition réversible (cas des glycols); elle ne s'étend ni aux acides ni aux corps dérivant des produits de substitution par une réaction non réversible.

On est conduit à rechercher si la relation précédente s'applique aux carbures. Refroidissons l'orthoxylène dans le chlorure de méthyle; il se solidifie rapidement lorsque la température du chlorure de méthyle descend au-dessous de —30°, et un thermomètre plongé dans le carbure remonte à —27°, —28°. En opérant sur un autre échantillon, le thermomètre s'est maintenu à —28°,5 pendant la fusion du solide. La théorie exigerait —29°,7 ou —32°, selon que l'on compare les points de fusion des chlorures ou ceux des bromures. L'accord est suffisant.

Le métaxylène, maintenu à —50° pendant près d'une heure, ne se prend pas en cristaux, mais s'épaissit et se trouble. Lorsqu'on descend au-dessous de cette température, soit à l'aide du dispositif employé par M. Troost (chlorure de méthyle dans lequel passe un courant d'air sec refroidi), soit à l'aide de l'acide carbonique, le carbure se prend en masse solide, dure, opaque, qui fond de —54° à —53° du thermomètre à alcool. Sa contraction entre +12° et +55° (solide) est environ $\frac{1}{10}$ du volume primitif. En résumé, les points de fusion prévus pour les carbures sont voisins des points donnés par l'observation :

	Point prévu.	Trouvé.
Orthoxylène.....	—29° —32°	—28°,5
Métaxylène.....	—50°	—53°

II. — Densités.

		Paraxylène.	Orthoxylène.	Métaxylène.
mures	D solide.....	2,010	1,934	1,734
	D liquide.....	1,850 (155°)	1,680 (95°)	1,615 (80°)
orures	D solide.....	1,343	1,333	1,302
	D liquide.....	»	1,150 (à 70°) 1,250 (surfondu à 20°)	1,202 (40°)
cols, liquide.....		1,094 (135°)	1,138 (75°)	1,135 (53°) 1,161 (18°)
bures, liquide à 24°,5....		0,858	0,876	0,861

Le carbure le moins dense possède un point de solidification plus élevé que celui des autres carbures, tandis que le contraire se remarque pour les chlorures et les bromures. Les densités des corps isomères ne suivent donc pas la même loi que les points de fusion (1).

Le volume atomique d'un élément chimique dépendant de la position du groupement dont il fait partie, les intéressantes remarques de M. Kopp sur les volumes moléculaires des corps de la série grasse ne s'appliquent pas aux corps aromatiques. Il convient cependant de noter que la différence est moins grande entre densités liquides qu'entre densités solides.

Dans une série donnée, il existe une relation entre la

---

(1) Cependant j'ai constaté que la contraction éprouvée par les carbures en se solidifiant augmente du métaxylène au paraxylène :

De 12° à — 55° (solide) le métaxylène se contracte de 9 à 10 pour 100.

De 12° à — 30° (solide) l'orthoxylène se contracte de 10 pour 100, environ.

De 12° à — 0° (solide) le paraxylène se contracte de 11,5 pour 100, environ.

De sorte que :

La densité solide du paraxylène se rapprocherait de..... 0,900
» de l'orthoxylène » .....
» du métaxylène » .....

Ces données approximatives permettent de conclure que plus un carbure se contracte en passant de l'état liquide à l'état solide, plus son point de solidification s'élève.

composition chimique et la densité, car le carbure est moins dense que le chlorure, et le chlorure moins dense que le bromure : cette relation se simplifie, se réduit à la proportionnalité, quand les corps envisagés sont isomorphes (1).

Ainsi, le chlorure et le bromure paraxyléniques (qui sont isomorphes d'après les déterminations de M. Friedel) ont même volume atomique (1,31; 1,306). Il en est de même pour les orthodérivés (1,35; 1,31), tandis que dans la série du métaxylène la disproportion des volumes atomiques est frappante (1,51; 1,34); or, l'examen optique du métabromure et du métachlorure démontre que ces corps ne sont pas isomorphes. Nous l'avions déjà constaté.

On voit par cet exemple toute la réserve qu'il faut apporter dans le rapprochement des propriétés physiques et chimiques des corps. L'examen des deux premières séries tendrait à prouver que la substitution du brome au chlore dans les chaînes latérales de composés isomères entraîne toujours l'isomorphisme, conclusion démentie par les corps de la série du métaxylène.

III. — Relations cristallographiques.

Les travaux des cristallographes ont fait ressortir des relations entre la constitution chimique des corps et leur forme cristalline (2).

On voit par le Tableau suivant que certains angles sont communs aux cristaux des trois séries, et qu'entre leurs formes il existe par conséquent des liens. Ce Tableau est malheureusement incomplet, à cause de la difficulté que l'on éprouve à faire cristalliser les glycols et les dérivés du métaxylène. J'indique les écarts extrêmes donnés le plus souvent par des échantillons différents.

---

(1) M. Mallard a fait la même remarque pour les corps minéraux (*Encycl. chim.* de M. Fremy, p. 702, I).

(2) Dana, Hinrich, Hiortdahl, Groth et ses élèves, etc.

Angles observés.

Série paraxylénique : Chlorure et bromure isom...	46°30′ 48°	93°,13′	98°48′ 98°30′	113°20′ 114°	115°	
Orthoxylénique : Chlorure et bromure isomorphes..	132° (compl. 48°) 130°30′ (compl. 46°30′)	76°	98°30′	125° 124°	»	
Glycol orthoxylénique....	»	76°30′	97°30′ 98°	109°	59°	
Bromure métaxylénique...	46° 47°5′	» »	98° 97°30′	111°?	»	

Les angles communs à tous ces corps ne se rapportant pas toujours à des faces analogues, j'ai dû chercher si entre les paramètres des bromures on retrouve les relations signalées par M. Schrauf, de Vienne, pour les corps oxygénés (1).

Le Mémoire de M. Schrauf se résume ainsi :

Les carbures oxygénés appartenant aux systèmes orthogonaux ou au système monoclinique (pourvu que l'arête inclinée se rapproche de 90°) ont deux paramètres sensiblement égaux si leur molécule contient : 1° *nombre égal d'atomes de carbone et d'hydrogène,* ou 2° *nombre égal d'atomes de carbone et d'oxygène, quelle que soit la fonction chimique.*

Exemple.

	I. Tartramide $C^4H^4AzO^2$.....	0,813	1	$\frac{1}{2}$(0,801)	$\frac{a}{c}$ = 1,015
$r_1 = 88°$	Paranitraniline $C^6H^6Az^2O^2$....	2(1,017)	1	1,42	$\frac{a}{b}$ = 1,017
$r_1 = 84°50'$	Tribenzylamine $C^{21}H^{21}Az^3$.....	1,224	1	1,018	
$r_1 = 81°30'$	Acide anisique $C^8H^8O^3$.....	$\frac{3}{2}$(1,033)	1		
	II. Mannite.....	0,574	0		
	Sorbine.....	0,574	0,(		

(1) *Zeitschrift für Krystallographie*, IX, 3, p. 2[illegible]

(2) J'indique avec intention par l'exemple de ces

Je passe la considération théorique de *polarité axiale* invoquée par M. Schrauf pour expliquer ses résultats. (La matière se grouperait autour des axes cristallographiques de façon que les atomes, à la suite les uns des autres, interceptent sur les axes des longueurs déterminées, dites *atomètres*.)

J'arrive à une deuxième proposition énoncée par M. Schrauf.

Les corps polymères sont homomorphes, c'est-à-dire que, a, b, c étant les paramètres d'un cristal, a', b', c' les paramètres d'un cristal polymère, deux paramètres sont égaux chacun à chacun $b = b'$, $c = c'$.

Exemple.

Cantharidine $C^{10}H^{12}O^4$	0,5388	1	$\frac{2}{3}(1,341)$
Xanthoxyline $C^{20}H^{24}O^8$	0,6102	1	1,3307

$\eta = 97°30'$.

L'ortho et le parabromure appartiennent au système monoclinique avec une inclinaison faible : la première condition posée par M. Schrauf se trouve donc remplie. Voyons alors si, malgré la présence du brome, l'égalité de deux paramètres subsiste, et cherchons ce que devient l'*homomorphisme* dans le cas d'isomérie. Les paramètres ont été calculés d'après les données suivantes, grâce aux indications de M. Michel Lévy.

Données.

Orthochlorure.....	$mm = 76°$	$e^1e^1 = 102°$	$ph^1 = \eta = 98°$
Parachlorure (M. Friedel).....	$mm = 48°$	$pa^1 = 115°$	$ph^1 = \eta = 99°$

les moins concordants du tableau de M. Schrauf, afin de montrer la limite maxima des écarts admise par ce savant.

Résultats.

thochlorure... $a = 0{,}919$ $b = 1$ $c = 0{,}889\frac{c}{a} = 1{,}035$

rachlorure.... $\begin{cases} a' = 2{,}273 & b' = 1 & c' = 7{,}34 \\ 2\frac{1}{2}a'_1 = 2\frac{1}{2}(0{,}909) & b' = 1 & 8c'_1 = 8 \times 0{,}916 \end{cases}$

Les paramètres a et c de l'orthochlorure sont égaux, ou du moins dans les limites admises par le savant viennois; mais il semble difficile de croire à l'égalité de deux paramètres du parachlorure. La relation d'homomorphisme au contraire est applicable

$$\frac{a}{a'_1} = 1{,}011, \quad \frac{b}{b'} = 1.$$

De plus, le rapport $\frac{c}{c'_1}$ se rapproche de l'inverse de $\frac{a}{a'_1}$ en supposant simple le rapport de 1 à 8 (1).

Je termine l'étude de ces isomères par deux remarques sur leurs propriétés optiques :

Tous sont extrêmement biréfringents; l'écartement des axes à l'intérieur du cristal (2V) est très grand, voisin de 90°.

L'écartement dans l'air 2E a pu être mesuré à quelques degrés près, grâce au dispositif imaginé par M. E. Bertrand. On a trouvé pour :

Orthobromure.....	155°
Métabromure.....	125

Dans ces corps isomères, ayant des formes cristallines très voisines (des zones identiques), 2E augmente avec la densité.

M. Fouqué avait trouvé pour l'orthoglycol

$$2E = 134.$$

(1) J'ai publié cette étude, quoique incomplète, parce qu'elle me paraît importante au point de vue des renseignements qu'elle donne sur le groupement de la matière dans les isomères aromatiques. La taille des cristaux est due à M. Werlein.

RÉSUMÉ.

En résumé, la première Partie de ce travail complète les recherches de M. Robinet sur les dérivés de substitutions latérales du mésitylène par la description des dérivés trisubstitués et de l'alcool triatomique correspondant. Cette glycérine est la seule que l'on puisse rattacher par oxydation à un acide tribasique ayant le même nombre d'atomes de carbone (acide trimésique). Cette première Partie contient encore :

1° La description d'un glycol mésitylénique bromé dont l'examen conduit à des remarques sur la stabilité des chlorures et bromures alcooliques;

2° Une relation simple entre les points de fusion des dérivés mésityléniques.

La deuxième Partie traite des alcools diatomiques et monoatomiques des isomères du paraxylène, et de l'identité de leurs éthers chlorhydrique et bromhydrique avec les produits de substitution directe.

Dans la troisième Partie sont indiquées, d'une part les propriétés chimiques communes aux alcools et aux éthers aromatiques; d'autre part, quelques relations physiques entre les points de fusion, les densités, la forme cristalline et les propriétés optiques des produits isomériques de la série xylénique.

Ce Mémoire a été fait à l'École Polytechnique, au laboratoire de M. Grimaux, à qui je l'ai dédié en reconnaissance des précieux conseils qu'il m'a donnés.

J'ai dit ailleurs ce que je devais à M. Fouqué et à M. Michel Lévy. Il me reste à exprimer ma gratitude aux deux maîtres qui m'ont ouvert la carrière :

M. Fremy, dont les leçons à l'École Polytechnique m'ont acquis à la Chimie, a bien voulu accepter la tâche ingrate de diriger mes débuts dans son laboratoire du Muséum. M. Schützenberger, à la Sorbonne et au Collège de

France, a guidé mes premiers essais avec sollicitude, et m'a fait l'honneur de m'associer à quelques-uns de ses travaux.

SUR L'ACIDE TRICHLORACÉTIQUE;

PAR M. A. CLERMONT.

Après avoir signalé, dès 1871 (1), que l'acide trichloracétique pouvait être obtenu facilement par l'oxydation de l'hydrate de chloral, j'ai étudié les circonstances de cette réaction, et je donne aujourd'hui le procédé auquel je me suis arrêté; ce procédé permet d'obtenir en deux heures la quantité d'acide trichloracétique que l'on désire.

On fait fondre à feu doux $1^{éq}$ en poids d'hydrate de chloral, soit $165^{gr},5$; lorsque l'hydrate de chloral est entièrement liquéfié, ce qui a lieu entre 50° et 55°, on ajoute $1^{éq}$ d'acide nitrique fumant AzO^5,HO, soit 63^{gr}; puis on abandonne la liqueur en plein air dans un vase ouvert, après avoir supprimé la source de chaleur; au bout de quelques minutes, le dégagement de vapeurs nitreuses commence, puis continue en s'accentuant progressivement et atteint son maximum après une demi-heure environ; il décroît ensuite de plus en plus et cesse presque entièrement au bout d'une heure; on introduit alors le liquide dans une cornue tubulée et l'on chauffe. La température s'élève jusqu'à 123° et s'y maintient tant que distille l'acide azotique à $4^{éq}$ d'eau; elle croît ensuite graduellement et, entre 123° et 195°, passe au mélange, peu abondant d'ailleurs, contenant les dernières portions d'acide nitrique qui entraînent avec elles un peu d'acide trichlor-

(1) A. CLERMONT, *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 113.

acétique; dès lors, le point d'ébullition se fixe à + 195°, et la distillation continue avec régularité, tant qu'il reste de l'acide dans la cornue; le produit recueilli dans un ballon est un liquide incolore et transparent qui se solidifie par refroidissement.

Tel est le procédé le meilleur au point de vue de la rapidité, du rendement, de la pureté du produit obtenu et de la facilité d'exécution; c'est en même temps le plus économique.

Si l'on se contentait d'abandonner à l'évaporation lente toute la partie qui passe à la distillation au-dessus de 123°, on obtiendrait assez facilement la cristallisation de l'acide trichloracétique; mais il retient toujours dans ces circonstances de l'acide nitrique; en effet, les flacons qui le renferment présentent au bout de quelques jours la coloration rouge orange caractéristique des vapeurs nitreuses; rien de semblable n'a lieu si l'on recueille seulement l'acide trichloracétique distillant à + 195°. J'ai remarqué également que, si l'on augmente la quantité d'acide nitrique fumant indiquée plus haut, le dégagement des vapeurs nitreuses diminue et s'arrête même entièrement; dans ce cas, l'acide nitrique en excès absorbe une partie de la chaleur dégagée dans la réaction et dissout en même temps l'acide hypoazotique produit.

J'avais constaté depuis longtemps que l'acide trichloracétique peut être surfondu, et noté la température de 52°,2 lorsque la solidification est complète; il est aisé de voir que cette température de 52°,5 notée à la fin de la solidification ne peut être qu'une limite inférieure de cette température de solidification, car une partie de la chaleur dégagée par le changement d'état a dû se perdre par le rayonnement du tube contenant l'acide fondu.

Pour déterminer exactement le point normal de fusion de l'acide trichloracétique, point qui doit être supérieur au nombre précédent, 52°,5, j'ai cherché à mesurer la tempé-

rature précise de solidification de ce corps d'après la méthode de M. Gernez (1).

Un verre de Bohême de $0^m,10$ de diamètre est rempli à moitié d'acide trichloracétique cristallisé; ce vase est placé dans un bain d'eau, qu'on chauffe jusqu'à la fusion complète de l'acide trichloracétique, puis on amène la température du bain à $52°,5$, de manière à surfondre l'acide trichloracétique; en introduisant dans l'acide liquide un thermomètre au réservoir duquel adhère un cristal d'acide trichloracétique et en ayant soin de tourner le thermomètre en divers sens au sein de la masse du liquide qui se solidifie en plusieurs de ses points, on note la température $53°,6$ donnée par un thermomètre gradué en cinquièmes de degré (dont on peut facilement prendre la moitié par la lecture, ce qui donne le dixième de degré); si l'on recommence l'opération précédente en faisant arriver la température du bain à être très voisine de $53°,6$, on observe $54°,4$ comme température du thermomètre plongé dans l'acide trichloracétique fondu; enfin, dans trois essais successifs, au début desquels la température oscillait entre $54°,5$ et $55°$, j'ai noté $55°$ comme température maximum indiquée par le thermomètre plongé dans l'acide fondu au cours de sa solidification; le point de fusion réel de l'acide trichloracétique est donc $+ 55°$; si je n'ai pas fait subir à cette température la correction résultant de ce fait que la tige du thermomètre se trouvait presque tout entière en dehors du liquide, c'est tant en raison de la grande masse de liquide dans laquelle plongeait le réservoir du thermomètre que du très faible diamètre de la colonne mercurielle et du volume relativement considérable du réservoir à mercure.

L'acide trichloracétique récemment distillé émet lentement des vapeurs acides, d'odeur piquante, parmi les-

(1) D. Gernez, *Comptes rendus*, t. LXXXII, p. 1151.

quelles j'ai pu constater la présence de l'acide chlorhydrique; cette décomposition de l'acide trichloracétique, très faible d'ailleurs à la température ordinaire, devient plus accusée lorsque ce corps est réduit en vapeur; Dumas l'avait remarqué en déterminant la densité de vapeur de l'acide trichloracétique; c'est là un obstacle à la recherche de la chaleur de vaporisation de ce corps, car la chaleur transmise dans ce cas au calorimètre comprendrait la chaleur propre à la formation des hydrates définis d'acide chlorhydrique, chaleur qui fausserait le résultat cherché.

ACTION DE L'HYDROGÈNE NAISSANT SUR L'ACIDE TRICHLORACÉTIQUE.

L'action de l'hydrogène sur l'acide trichloracétique présente un grand intérêt; il est en effet très important de pouvoir reproduire l'acide acétique en partant de l'acide trichloracétique par substitution inverse de l'hydrogène au chlore; ce retour de l'acide trichloracétique à l'acide acétique a été d'abord effectué par M. Melsens; ce fut le premier exemple de ce genre de réactions dont l'importance est si considérable. La réalisation expérimentale en est toutefois assez délicate; c'est en ajoutant à l'acide trichloracétique ou au trichloracétate de potasse un amalgame de potassium ($Hg = 15$ et $K = 1$) que M. Melsens a pu transformer l'acide trichloracétique en acide acétique; dans ce cas, la température s'élève, il n'y a pas dégagement de gaz et l'on trouve de l'acétate de potasse mélangé à du trichloracétate.

J'ai reproduit facilement l'acide acétique en partant de l'acide trichloracétique dans les circonstances suivantes : On verse dans un tube de verre à parois résistantes des volumes égaux d'une solution saturée à froid d'acide trichloracétique et d'une solution d'acide iodhydrique fumant; le mélange des deux liquides se convertit de suite

en une masse solide homogène; le tube scellé à la lampe, puis enfermé dans un tube de fer obturé à vis, est soumis pendant douze heures à la température de 100°. Le tube de verre renferme alors un liquide rougeâtre ainsi qu'un abondant dépôt d'iode cristallisé en lamelles, dont quelques-unes atteignent $0^m,01$; dès l'ouverture du tube, on perçoit une odeur rappelant bien celle de l'acide acétique; le liquide en question est filtré pour en séparer l'iode, étendu de quatre fois son volume d'eau et saturé exactement par une solution de potasse; le liquide incolore ainsi obtenu est évaporé doucement; le résidu sec est calciné au-dessous du rouge pour décomposer le trichloracétate de potasse non transformé, puis repris à froid par quatre fois son poids d'alcool absolu qui ne dissout pas le chlore et l'iodure de potassium qui ont pris naissance; la liqueur alcoolique convenablement évaporée abandonne un sel blanc qui, par la fusion, a pris l'aspect d'une huile et s'est concrété par refroidissement en une masse cristalline, lamelleuse, déliquescente; ce sont les caractères connus de l'acétate de potasse; ce sel, chauffé avec une petite quantité d'acide arsénieux, a donné l'odeur caractéristique du cacodyle; sa dissolution concentrée, chauffée avec l'acide sulfurique, a permis de recueillir un liquide acide ne contenant pas trace de chlore et possédant franchement l'odeur de l'acide acétique; le même sel arrosé d'alcool, puis d'acide sulfurique, et légèrement chauffé, a donné des vapeurs d'éther acétique; tous ces caractères appartiennent exclusivement à l'acétate de potasse.

La production de l'acide acétique, dans ces circonstances, est donc nettement établie.

PRÉPARATION DU CYANOGÈNE PAR VOIE HUMIDE ET PROCÉDÉ ANALYTIQUE DE SÉPARATION DE CE GAZ;

PAR M. GEORGES JACQUEMIN.

Recherchant de meilleures conditions de préparation du pourpre de M. Bong, je fus amené à faire réagir à la température ordinaire une dissolution très concentrée de sulfate de cuivre sur une dissolution saturée de cyanure de potassium. Je remarquai un dégagement tumultueux de gaz et un développement de chaleur que, dans une autre expérience, je constatai plus élevé de 40° que la température initiale. Le gaz produit était du cyanogène, et je m'assurai plus tard de sa pureté.

Un tel fait n'ayant pu passer inaperçu, je me suis alors livré à des recherches bibliographiques qui m'apprirent : qu'en 1844 Balard, dans une « Note sur quelques cyanures métalliques », signalait incidemment, à propos de la préparation des cyanures de cuivre, un dégagement de cyanogène; que, par la suite, MM. Lallemand, Dufau, Bong ont observé ce même dégagement et en ont fait mention dans leurs travaux sur les cyanures de cuivre ; que Berzélius, 2e édition française, et Gerhardt, dans son Traité de Chimie organique (1853), n'ont pas manqué de le signaler. Mais dans aucune publication de ces savants, et dans aucun de ces Ouvrages classiques, je n'ai vu qu'on ait tiré de ce fait un procédé de préparation du gaz cyanogène par voie humide. Seul, Gmelin (*Handbuch der organischen Chemie,* t. I, p. 305, 4e édition, 1848) dit :

« On pourrait aussi, dans un appareil à dégagement, chauffer à l'ébullition un atome de sulfate de cuivre avec un atome de cyanure de potassium, dissous dans l'eau. Pendant cette opération, la moitié du cyanogène se

dégage. Mais ce cyanogène est facilement mêlé d'acide carbonique provenant du cyanate de potassium et du carbonate de potassium que contient le cyanure de potassium. »

Il semble résulter de cette traduction que Gmelin n'était pas bien convaincu que ce mode d'opérer fût très recommandable : il est incomplet, la moitié du cyanogène seulement se dégage, et encore est-il souvent mêlé d'acide carbonique.

Mes expériences m'ayant conduit au contraire à un procédé plus avantageux, que j'appelle complet, puisque je retire tout le cyanogène contenu dans le cyanure de potassium et que ce gaz est pur, j'ai l'honneur de le soumettre à la bienveillante attention de l'Académie.

Je place dans un ballon, muni d'un tube à dégagement et disposé sur un bain-marie, 2 parties de sulfate de cuivre cristallisé dissous dans 4 parties d'eau, et j'y fais arriver par petites portions, au fur et à mesure du besoin, au moyen d'un entonnoir à robinet, une dissolution concentrée de 1 partie de cyanure de potassium. La réaction commence à la température ordinaire; elle est très vive et ne pourrait être maîtrisée si l'on ne prenait pas la précaution de mettre de l'intermittence dans l'arrivée du cyanure. Mais il vient un moment où le dégagement de gaz se ralentit, et c'est alors que l'on élève la température du bain-marie pour l'activer.

10^{gr} de cyanure de potassium pur, obtenus par un courant d'acide cyanhydrique dans une dissolution de potasse faite à l'aide d'alcool à 95°, m'ont donné 850^{cc} de cyanogène, dont j'ai reconnu la pureté par un procédé que je décrirai plus loin. Le cyanure de potassium pur du commerce m'a fourni les mêmes résultats, mais le gaz renferme quelquefois des traces d'acide carbonique.

L'expérience ayant démontré que le dégagement de cyanogène, dans ces conditions, est causé par l'instabilité du

cyanure cuivrique, et que 2 équivalents de celui-ci se décomposent avec émission de chaleur en 1 équivalent de cyanure cuivreux stable et 1 équivalent de cyanogène, il en résulte donc que la moitié du cyanogène ne se dégage pas et reste à l'état de composé, intéressant sans doute, mais sans valeur puisqu'il n'a pas d'application.

J'ai cherché à lui en trouver une, et je suis parvenu à en tirer le cyanogène et par suite à obtenir la sortie complète du cyanogène contenu dans le poids de cyanure de potassium employé. Je me suis arrêté à deux procédés que je n'ai vu décrits nulle part, et que je considère comme m'appartenant.

Mes premiers essais ont porté sur le cyanure cuivreux lavé et desséché, mais j'ai reconnu ensuite que la dessiccation était inutile, et que, dans la pratique, il suffisait de décanter le liquide surnageant du ballon, et de laver par décantation, chose facile vu la densité de ce composé.

L'appareil étant remonté, j'y ajoute par l'entonnoir à robinet un léger excès de perchlorure de fer, marquant 1,26 au densimètre. L'action commence à froid, et il suffit d'élever la température de quelques degrés pour qu'aussitôt un abondant dégagement de cyanogène se produise. Le perchlorure de fer passe à l'état de protochlorure en cédant au cyanure cuivreux du chlore, qui met en liberté le cyanogène et forme du protochlorure de cuivre, lequel à son tour se bichlorure aux dépens de l'excès de persel de fer.

Mon second procédé consiste à ajouter au cyanure cuivreux lavé la quantité voulue de peroxyde de manganèse, et à faire arriver de l'acide acétique sur le mélange de ces deux corps. On chauffe légèrement, il se forme de l'acétate de cuivre, de l'acétate de manganèse, et il se dégage du cyanogène.

En employant ce mode opératoire, je substitue dès le début une cornue tubulée au ballon, de sorte que, le cya-

nogène étant entièrement dégagé, il me suffit de remplacer le tube à dégagement par un récipient, d'ajouter de l'acide sulfurique au mélange des deux acétates, et de distiller pour recueillir de l'acide acétique, qui me servira à l'opération suivante.

Le cyanogène obtenu par l'un ou l'autre des procédés que je viens de décrire pouvant renfermer de l'acide carbonique quand les matières premières ne sont pas suffisamment pures, il importait d'être en état d'apprécier aisément le degré de pureté de ce gaz.

Sans doute, on pouvait y arriver par l'analyse eudiométrique, si le problème s'était borné à trouver les quantités de cyanogène et d'acide carbonique seuls mélangés. Mais à ces deux gaz peuvent s'ajouter l'oxygène et l'azote de l'air ou même de l'oxyde de carbone, comme je l'ai remarqué en essayant l'action de l'acide sulfurique sur le peroxyde de manganèse et le cyanure cuivreux.

Sans doute, on peut absorber le cyanogène par le peroxyde de manganèse, ou l'oxyde rouge de mercure, ou le minium ou le peroxyde de plomb en présence de l'eau, mais je préférais un réactif absorbant liquide pour plus de célérité. J'aurais pu profiter de l'expérience de Beketoff (*Berichte der deutschen chem. Gesellsch.*, 1870, p. 872), qui a constaté que l'acide acétique cristallisable, contenant au plus 4 à 5 pour 100 d'eau, absorbait 80 fois son volume de cyanogène, mais j'ai cherché une application analytique nouvelle.

Je crois l'avoir trouvée dans le fait de l'existence de la cyaniline. Je prends donc l'aniline comme réactif absorbant du cyanogène. J'ai reconnu que l'aniline, laissée au contact soit d'acide carbonique, soit d'oxyde de carbone, soit d'air pendant vingt-quatre heures, n'en absorbait pas en quantités appréciables; qu'elle absorbait au contraire le cyanogène avec une rapidité suffisante, surtout en agitant. En opérant sur des mélanges de volumes déterminés

de cyanogène et d'acide carbonique, il m'a toujours été facile de reconnaître le volume de l'un et de l'autre des gaz mélangés.

C'est ainsi que j'ai pu constater la pureté du cyanogène provenant du cyanure de potassium chimiquement pur, la pureté relative du cyanogène obtenu à l'aide du cyanure de potassium pur du commerce, tel échantillon fournissant un produit irréprochable, tel autre donnant des traces d'acide carbonique et jusqu'à 1 pour 100.

En résumé, si l'on considère que, pour obtenir un certain volume de cyanogène, soit 100^{lit}, il faut 2 fois plus de cyanure de mercure que de cyanure de potassium, et que le cyanure de potassium pur vaut 5 fois moins que cette double quantité de cyanure de mercure, on conviendra, en tenant compte de la valeur du sulfate de cuivre et du perchlorure de fer, ou du peroxyde de manganèse augmentée du prix de la perte en acide acétique à chaque manipulation, que le procédé complet de préparation du cyanogène par voie humide, à une température qui ne dépasse pas 100°, que je propose, présente au point de vue de l'économie de grands avantages, plus remarquables encore quand, n'ayant pas à se préoccuper de l'acide carbonique, l'opérateur pourra employer le cyanure de potassium commercial ordinaire.

MESURE DU POUVOIR ROTATOIRE MAGNÉTIQUE DES CORPS EN UNITÉS ABSOLUES;

PAR M. HENRI BECQUEREL,
Ingénieur des Ponts et Chaussées.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences, le 2 juin 1885.

AVANT-PROPOS.

La détermination de la grandeur du pouvoir rotatoire magnétique des corps, en fonction des unités fondamentales de la Mécanique, le *centimètre*, la *masse du gramme* et la *seconde de temps*, ou, comme on le dit généralement, en *unités absolues*, a une importance à la fois pratique et théorique.

Pratiquement, la connaissance de ce nombre permet de mesurer très facilement, en unités absolues, l'intensité d'un champ magnétique quelconque, et l'intensité absolue d'un courant électrique. J'ai indiqué l'année dernière (1) une disposition très simple permettant de mesurer l'intensité absolue d'un courant électrique, avec une précision qui n'est limitée que par l'exactitude avec laquelle est connue la constante qui fait l'objet du présent Mémoire.

Au point de vue théorique, il n'est pas moins intéressant de connaître l'expression numérique d'un phénomène qui relie les effets optiques aux actions magnétiques mesurées avec les mêmes unités.

Depuis Faraday, les travaux de divers physiciens, et

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCVIII, p. 1253; 1884.

notamment les recherches que j'ai publiées (1), ont montré quels étaient les rapports des pouvoirs rotatoires magnétiques d'un grand nombre de corps, solides, liquides et gazeux. Il suffit donc de connaître la valeur absolue du pouvoir rotatoire magnétique de l'un quelconque des corps étudiés, pour en déduire celle de tous les autres corps, en ayant soin de préciser, dans chaque cas, la température des corps et la longueur d'onde de la lumière dont on mesure la rotation du plan de polarisation.

Dans ces comparaisons, quelques observateurs ont rapporté leurs mesures au pouvoir rotatoire magnétique de l'eau. On prend plus généralement pour type le sulfure de carbone, en raison de la grandeur de l'effet qu'il présente et de la facilité avec laquelle on obtient ce liquide dans un état de grande pureté. Il faut alors avoir grand soin de préciser la température à laquelle sont faites les comparaisons.

En 1877 (2), M. Gordon se proposa de mesurer le pouvoir rotatoire magnétique absolu du sulfure de carbone, en calculant l'intensité absolue du champ magnétique auquel était soumise une colonne de sulfure de carbone, à l'intérieur d'une bobine dont il évaluait les dimensions et qui était parcourue par un courant électrique. Le nombre qu'il a obtenu est relatif à la lumière verte du thallium. Malheureusement M. Gordon n'a pas précisé la température de ses expériences; il estime seulement qu'elle était voisine de 12°C. En ramenant, par un calcul dont les éléments se trouvent dans mes recherches antérieures, le résultat de M. Gordon à ce qu'il serait à 0°C. et pour les rayons jaunes d'une lampe à sodium, on trouve un résultat très voisin de celui qui se déduit des expériences présentes; le plan de polarisation d'un rayon lumineux jaune

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XII (1877); t. XXI (1880) et t. XXVII (1882).

(2) *Phil. Trans.*, Part I; 1877.

D, traversant 1^{cm} de sulfure de carbone à 0°C., placé dans un champ magnétique égal à l'unité C.G.S., subirait une rotation de 0′,0433 environ.

En 1882 (1), j'avais eu occasion de déduire une évaluation de la même constante, en mesurant la rotation du plan de polarisation de la lumière sous l'influence du magnétisme terrestre. Dans les conditions de cette expérience, l'intensité absolue du champ magnétique, au milieu de la pièce où se trouvait l'appareil, était difficile à mesurer avec une grande exactitude en raison de barres de fer qui existaient dans la maçonnerie. Outre cette condition, la difficulté qu'il y avait à connaître exactement la longueur d'onde des rayons lumineux a limité encore davantage la précision du résultat, bien que les mesures optiques fussent concordantes entre elles à plus de $\frac{1}{200}$ de leur valeur. Le nombre 0′,046, qui résulte de ces expériences, paraît trop fort de $\frac{1}{17}$ de sa valeur.

L'écart entre le résultat que j'avais obtenu et celui de M. Gordon m'a conduit à reprendre la détermination de cette constante importante par une méthode nouvelle, qui n'exigeât pas le calcul ou la mesure des dimensions des appareils, toujours difficile à faire avec exactitude, et qui conduisît à un résultat plus précis que les précédents.

Depuis ce moment, deux observateurs ont exécuté les mêmes recherches par des méthodes différentes. En Angleterre, lord Rayleigh (2) a trouvé pour le sulfure de carbone à la température de 18° le nombre 0′,0420 relatif aux rayons jaunes D, nombre qui à 0° donnerait 0′,0430. A Strasbourg, M. L. Arons (3) a mesuré le pouvoir rotatoire magnétique absolu de l'eau, à la température de 23° environ. On déduirait de ses expériences, pour le sulfure de carbone à 0°, le nombre 0′,0439.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXVII; 1882.
(2) *Proc. Roy. Soc.*, juin 1884.
(3) *Wiedemann Ann.*, Bd. XXIV; 1885.

Les présentes déterminations ont été exécutées avec le sulfure de carbone à la température même de 0° C. La simplicité de la méthode et la précision des mesures permettent de répondre d'une approximation plus grande que celle des nombres que l'on vient de citer.

CHAPITRE I.

MÉTHODE D'OBSERVATION.

La méthode d'observation est fondée sur le théorème suivant (1) :

Si l'on considère un courant circulaire, d'intensité I, *et une droite indéfinie, passant par le centre et perpendiculaire au plan de ce courant, la somme de toutes les composantes de l'action électromagnétique exercée par le courant, sur tous les points de cette droite, et parallèlement à sa direction, de* $-\alpha$ *à* $+\alpha$, *est indépendante du diamètre du cercle, et égale à* $4\pi I$.

On peut facilement démontrer ce théorème de plusieurs manières; l'une des plus simples est la suivante :

Considérons un point de la droite en question, et soit ω l'angle sous lequel on voit de ce point le rayon du cercle. Le potentiel électromagnétique au point considéré a pour expression le produit de l'intensité I par l'angle solide sous lequel est vu le courant. Cet angle solide est la surface de la calotte sphérique sous-tendant l'angle 2ω sur la sphère de rayon 1. Le potentiel considéré est donc égal à $2\pi I(1-\cos\omega)$ et, en prenant cette intégrale entre les limites 0 et π, on obtient immédiatement la valeur $4\pi I$ pour expression de l'intégrale des actions électromagnétiques développées tout le long de l'axe du courant circulaire, parallèlement à cet axe.

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCVIII, p. 1253; 1884.

Si, au lieu d'un courant circulaire unique, on considère une bobine comprenant N tours de fil isolé, le même raisonnement sera applicable à chaque spire, et le champ magnétique total développé le long de l'axe de la bobine, supposé prolongé indéfiniment dans les deux sens, sera indépendan tdes dimensions de la bobine et égal à $4\pi NI$.

Cela posé, si l'on imagine un tube indéfini disposé le long de l'axe de la bobine et plein de sulfure de carbone, un rayon lumineux polarisé, traversant ce tube parallèlement à l'axe, aurait son plan de polarisation dévié d'un angle correspondant à un champ magnétique égal à $4\pi NI$. Le phénomène optique intègre en quelque sorte les actions électromagnétiques tout le long de l'axe. On a ainsi pour la rotation R du plan de polarisation

$$R = \alpha . 4\pi NI,$$

α étant la constante qu'il s'agit de déterminer.

Si l'on connaît exactement le nombre de tours de la bobine, la question se réduit à mesurer R et à déterminer la valeur absolue de I. Le rapport des deux grandeurs donne le nombre cherché.

Pratiquement, le tube n'a pas besoin d'être indéfini. L'expression $(1 - \cos\omega)$ du potentiel donne la valeur de la fraction du champ magnétique que l'on néglige, depuis l'infini jusqu'à une distance déterminée du plan de chaque spire. En calculant cette valeur pour l'extrémité du tube la plus voisine de l'une des extrémités de la bobine, on a une limite supérieure de l'erreur commise; on reconnaît ainsi qu'à une distance de 1^m d'une bobine de $0^m,05$ de diamètre extérieur l'erreur n'atteint pas 0,0003. On peut du reste faire exactement le calcul pour chaque cas, et en tenir compte dans les mesures. La correction est de l'ordre des erreurs d'expérience.

Il suffit donc, pour appliquer la méthode, de prendre un tube suffisamment long, de 2^m à 3^m, par exemple, d'éta-

blir aux extrémités un polariseur et un analyseur, et de mesurer la rotation du plan de polarisation de rayons de longueur d'onde connue, en faisant passer dans la bobine un courant électrique dont on détermine d'autre part l'intensité absolue.

Le théorème qui précède est un cas particulier d'un théorème plus général qui est le suivant :

Considérons une bobine composée de N *spires de forme quelconque, parcourues par un courant d'intensité* I, *et un contour fermé quelconque traversant cette bobine; le champ magnétique total le long de ce contour fermé, c'est-à-dire le travail correspondant au déplacement d'une masse magnétique égale à l'unité, tout le long du contour fermé, est égal à autant de fois* $4\pi NI$, *que cette masse traverse de fois la bobine en entrant toujours par le même côté pour revenir au point de départ.*

Une droite quelconque traversant la bobine à l'intérieur, et prolongée indéfiniment, est un contour qui se ferme à l'infini; le champ magnétique total le long de cette droite est encore égal à $4\pi NI$.

Dans le cas indiqué plus haut, on a l'avantage de calculer très simplement et très exactement le champ magnétique négligé lorsque la droite a une longueur finie.

Si l'on faisait parcourir à un rayon lumineux un contour fermé quelconque traversant la bobine et se fermant à l'extérieur, le champ magnétique total serait encore $4\pi NI$. Mais si l'on considère la faible longueur à laquelle on peut réduire le tube rectiligne adopté plus haut sans cesser d'atteindre une approximation supérieure à celle des mesures optiques, on reconnaît que cette disposition simple est préférable à la réalisation d'un appareil de construction difficile, qui ferait parcourir à un rayon lumineux un circuit fermé, mais qui ne donnerait pas des résultats plus précis.

Pour l'application pratique de la mesure absolue des courants, un tube de 1^m de longueur serait suffisant.

Un des avantages principaux de cette méthode, qui donne des résultats instantanés, est qu'elle n'implique aucune mesure des dimensions des appareils, et n'exige que la connaissance exacte du nombre des tours d'une bobine, ce qui est très facile à déterminer au moment de l'enroulement.

APPAREIL OPTIQUE.

L'appareil, qui a été construit avec grand soin dans les ateliers de M. J. Carpentier, se compose d'un tube en cuivre de $3^m,175$ de longueur et de $0^m,025$ de diamètre extérieur, fermé par des glaces parallèles, et disposé au milieu d'une cuve en bois dans laquelle on pouvait mettre de la glace ou de l'eau. Au milieu de la longueur du tube était fixée une bobine de fil bien isolé, dont le nombre des tours était exactement connu. L'ensemble de cet appareil était monté sur le banc du grand appareil de polarisation qui m'avait servi pour l'étude des pouvoirs rotatoires magnétiques des gaz, et qui a été plusieurs fois décrit et représenté dans les *Annales* (1). A l'une des extrémités est un brûleur à sodium et un gros polariseur à pénombres; de l'autre côté est un analyseur monté au centre d'un cercle divisé dont le vernier donne la minute d'angle, et auquel est adaptée une lunette indépendante.

Pour éliminer toute cause d'erreur due à une imperfection de la division du cercle, on a utilisé dans diverses séries des portions différentes de la division du cercle.

Le tube a été rempli de sulfure de carbone préalablement purifié et distillé.

Au cours des expériences, j'ai été conduit à faire usage de plusieurs bobines. A l'origine, l'appareil comprenait une bobine de $0^m,50$ de longueur, contenant 4602

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXI; 1880.

tours; puis cette bobine a été refaite avec 3700 tours. Le fil était enroulé sur un manchon en cuivre, et la bobine entière était enveloppée d'une gaine de cuivre, de façon à pouvoir être plongée dans l'eau sans que l'isolement du fil fût compromis.

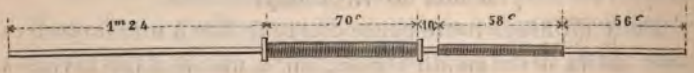
Dans les séries définitives, j'ai fait usage d'une bobine de $0^m,70$ de long, formée de 3256 tours d'un fil de cuivre de $0^m,0012$ de diamètre, enroulé sur un tube de verre, et bien isolé par de la paraffine. Une épaisse couche de paraffine protégeait toute la bobine, qui a pu être plongée dans l'eau sans altération.

J'avais construit moi-même une autre bobine, comprenant 1038 tours, qui m'avait servi à des expériences préliminaires, et dont l'effet a été combiné avec celui de la bobine de 3256 tours.

Dans plusieurs séries, un tube de verre a été substitué au tube en cuivre de l'appareil, et je me suis assuré que, dans les conditions des séries qui seront rapportées plus loin, le faible magnétisme du cuivre du commerce n'apportait aucune perturbation appréciable dans les résultats.

La position des bobines par rapport au tube central était fixée comme l'indique la figure ci-dessous :

Fig. 1.



Dans ces conditions, on peut calculer l'erreur que l'on commet en arrêtant l'extrémité du tube à une distance finie de chaque spire. Lorsque l'extrémité est suffisamment éloignée, on observe que pour toutes les spires d'une même rangée, c'est-à-dire d'un même diamètre, l'ensemble des corrections équivaut très sensiblement à la correction moyenne calculée pour la spire du milieu de chaque ran-

gée. Cette considération simplifie beaucoup le calcul et permet de dresser les Tableaux suivants :

Bobine de 3256 *tours.*

(Le milieu de la bobine est à 1^m,585 des extrémités du tube.)

	Nombre de tours de chaque rangée.	Rayon moyen r.	$\tang\omega = \frac{r}{1585}$.	$\cos\omega$.
		mm		
1.....	500	23,65	0,01492	0,999888
2.....	518	25,20	0,01590	0,999873
3.....	508	26,70	0,01684	0,999858
4.....	519	28,10	0,01772	0,999843
5.....	513	29,72	0,01875	0,999824
6.....	513	31,22	0,01970	0,999805
7.....	185	32,55	0,02053	0,999788
Total.....	3256		Moyenne...	0,999848

La correction moyenne $1 - \cos\omega$ est 0,000152; elle est plus petite que les erreurs d'expérience.

Pour la bobine de 1038 tours, un calcul du même genre donne la correction moyenne; seulement, comme les extrémités du tube sont à des distances différentes de la bobine, il convient de faire le calcul pour chaque côté. On a ainsi :

Bobine de 1038 *tours.*

	Nombre de tours de chaque rangée.	Rayon moyen.	Côté le plus court $\cos\omega_1$.	Côté le plus long $\cos\omega_2$.
		mm		
1....	507	19,6	0,999735	0,999965
2....	499	21,0	0,999696	0,999959
3....	32	22,4	0,999657	0,999953
Total.	1038	Moyennes...	0,999713	0,999962

L'effet de cette bobine est donc très voisin de

$$2\pi I(\cos\omega_1 + \cos\omega_2) = 4\pi I \times 0,999838.$$

La correction $(1 - \cos\omega) = 0{,}000162$ est très voisine de celle de l'autre bobine.

La présence de ces deux bobines a été utilisée pour servir de contrôle aux mesures optiques. On faisait traverser les deux bobines par le même courant électrique et l'on observait la somme des rotations magnétiques dues à chacune d'elles ; soient R et r ces rotations, on mesurait $R + r$; puis on renversait le sens du courant dans la petite bobine seulement; on n'avait plus alors que la différence des effets $R - r$. On pouvait en déduire R et r, et comme l'intensité du courant était rigoureusement la même dans les deux bobines, le rapport des rotations devait rigoureusement être égal au rapport des nombres de tours de chaque bobine :

$$\frac{R}{r} = \frac{3256}{1038} = 3{,}1368.$$

Comme on le verra plus loin, les rapports trouvés par expérience se rapprochent beaucoup de ce nombre théorique.

MESURE DE L'INTENSITÉ DU COURANT.

L'un des points les plus délicats de ces recherches est la mesure absolue de l'intensité du courant électrique dans chaque expérience. Cette intensité a été déduite du poids d'argent déposé à l'électrode négative, ou dissous à l'électrode positive d'un voltamètre à lames d'argent, pendant un temps déterminé. Les nombres donnés pour le poids d'argent déposé par seconde par le courant de 1 ampère (10^{-1} C.G.S.) sont :

	mgr
D'après MM. Kohlrausch.....	1,1183
» lord Rayleigh.....	1,1180
» Mascart.....	1,1156

On peut admettre $1^{mgr},118$ à 0,001 près.

La détermination de l'intensité absolue d'un courant par les dépôts électrochimiques d'argent est une opération difficile. Lorsque ce courant est trop fort, les dépôts ne se font pas régulièrement, ils ne sont pas adhérents, et l'on ne vérifie plus l'égalité des poids déposés au pôle négatif et dissous au pôle positif; on ne peut guère dépasser un courant de $\frac{1}{2}$ ampère. Avec un courant de $0^{amp},3$ à $0^{amp},4$ il convient de laisser passer le courant dans le voltamètre, pendant quarante à cinquante minutes, afin d'avoir une précision suffisante dans les pesées.

L'observation exige tous les soins de l'observateur pour noter à chaque instant les petites variations qui peuvent survenir dans l'intensité du courant; il est donc difficile de faire en même temps de bonnes séries d'observations optiques. Ces déterminations ont été faites lorsque la constance du courant l'a permis, mais seulement à titre de contrôle. Le plus généralement, on a eu recours, comme intermédiaire, aux déviations d'un galvanomètre servant de témoin.

On comparait les rotations du plan de polarisation de la lumière, dans l'appareil, aux déviations du galvanomètre et cette étude a permis de tracer une courbe donnant, pour chaque déviation du galvanomètre, la rotation correspondante. Puis, après chaque opération, on pouvait intercaler dans le courant un voltamètre à argent, et mesurer les intensités absolues, correspondant à des déviations diverses du galvanomètre.

Le galvanomètre était un instrument apériodique du genre de ceux de M. Marcel Deprez, très habilement construit par M. Carpentier. Entre les branches verticales d'un fort aimant en fer à cheval, est disposé un cadre contenant quelques tours de fil, et dont le plan médian coïncide avec celui de l'aimant. A l'intérieur du cadre, une lame rectangulaire de fer, très mince, est montée verticalement sur deux pivots; dans le champ magnétique in-

tense auquel elle est soumise, cette lame prend presque instantanément la direction des lignes de forces. Lorsqu'un courant passe dans le fil, elle prend sans oscillations sensibles une nouvelle position d'équilibre. Un miroir collé sur la lame permet de viser avec une lunette les divisions d'une échelle placée à $2^{m},570$ environ du miroir. Au moyen d'un grossissement convenable, on pouvait mesurer les déviations avec une grande précision. Un courant de $0^{amp},46$ donnait 350 divisions environ de déviation totale, lorsqu'on prenait les deux positions du miroir, obtenues en renversant le sens du courant. On estimait facilement le $\frac{1}{3}$ de division qui correspondait au $\frac{1}{1000}$ d'ampère environ.

CHAPITRE II.

MESURES EXPÉRIMENTALES.

Les mesures optiques ont été faites, autant que possible, à 0° ou dans le voisinage de cette température. Cependant on a fait quelques autres déterminations très précises à des températures comprises entre 0° et 12°. Les nombres obtenus, comparés aux résultats des expériences à 0°, montrent que la variation du pouvoir rotatoire magnétique du sulfure de carbone avec la température est très fidèlement représentée entre ces limites par la formule donnée par M. Bichat (1) :

$$R = 1 - 0,00104\,t - 0,000014\,t^{2}.$$

Aussi avons-nous fait usage de cette formule pour réduire à 0° quelques observations faites à diverses températures.

On déterminait toujours les deux positions du plan de polarisation en renversant le sens du courant dans les bobines. La source de lumière était, comme on l'a dit plus

(1) *Journal de Physique*, 1re série, t. VIII, p. 204.

haut, un brûleur à gaz dans la flamme duquel était placé un globule de chlorure de sodium fondu.

Lorsque le tube de cuivre était refroidi à 0°, la température de la pièce où se trouvait l'appareil étant 12°, il y avait précipitation de vapeur d'eau sur les glaces qui fermaient le tube. On a remédié à cet inconvénient en entourant chaque extrémité du tube d'une petite caisse en bois, fermée d'un côté par une glace parallèle, et dans laquelle on desséchait l'air par de l'acide sulfurique.

Les mesures optiques, comme on le verra plus loin, ont une précision très grande; les pesées des dépôts d'argent se font avec une exactitude qui atteint $\frac{1}{2000}$, comme le prouve le contrôle fourni par la comparaison entre l'augmentation de poids au pôle négatif, et la diminution au pôle positif.

L'opération qui limite la précision est la comparaison intermédiaire avec le galvanomètre. Cet instrument, qui est apériodique, est très commode pour les mesures presque instantanées comme celles de la rotation du plan de polarisation. Cependant il se présentait même dans ce cas quelques petites causes d'erreur : lorsqu'on fait passer dans le galvanomètre un courant un peu fort, de $0^{amp},4$ environ, la lame mobile, brusquement lancée, dépasse un peu sa position définitive, et y revient ensuite plus ou moins vite; en moins d'une minute l'équilibre est généralement atteint. En outre, il se produit parfois une perturbation plus grave : c'est que pour un courant presque rigoureusement constant, la lame mobile se fixe un peu au delà ou un peu en deçà de la position qu'elle devrait avoir. Ce déplacement, dans les conditions des expériences présentes, pouvait atteindre une division de l'échelle; il paraît dû à un léger déplacement des pivots au moment où la lame est brusquement déviée. En renversant le sens du courant, et en faisant un nombre suffisant de lectures dans les deux sens, on éliminait presque complètement cette cause d'er-

reur. Lorsque le courant était rigoureusement constant, la moyenne des lectures l'était également.

Enfin, il importait de faire les comparaisons dans des conditions identiques de température extérieure, sinon le magnétisme des aimants du galvanomètre pouvait varier légèrement. On a tenu compte de cette condition, dans les comparaisons dont il sera question plus loin.

Le courant électrique était obtenu au moyen de couples à sulfate de cuivre de grandes dimensions; il était presque rigoureusement constant; néanmoins, on a vu que, par suite de l'usage du galvanomètre, il pouvait s'introduire accidentellement des erreurs atteignant $\frac{1}{300}$, et que l'on éliminait en partie, en opérant comme il a été dit plus haut.

Il eût été préférable de se passer du galvanomètre comme intermédiaire et de mesurer directement la rotation du plan de polarisation pendant que le courant traversait le voltamètre; mais, dans ces conditions, le courant n'était jamais constant, et augmentait de quelques millièmes de sa valeur entre le commencement et la fin de l'opération. Les mesures optiques faites à chaque instant auraient indiqué les variations du courant, mais il eût fallu que, pendant les cinquante minutes que dure l'opération, l'œil ne quittât pas la lunette de l'analyseur, et ces conditions fatigantes ne sont pas favorables à des mesures très précises. La lecture du galvanomètre était plus rapide, et avec les précautions qui ont été prises, donnait des indications suffisamment exactes.

On vient de voir que le courant des couples à sulfate de cuivre, qui était constant pendant les expériences optiques, ne l'était plus lorsqu'il traversait le voltamètre. Cette variation est due à ce que, pour rester autant que possible dans des conditions d'intensité assez voisines, on avait donné au voltamètre une résistance assez faible. Les lames d'argent présentaient chacune une surface immergée

d'environ 1560^{mmq} et n'étaient éloignées que de 20^{mm}. Par suite du passage du courant, le liquide s'échauffait et devenait meilleur conducteur, et en outre le dépôt d'argent qui pouvait atteindre $0^{mm},10$ diminuait la distance des électrodes de 0,005 de sa valeur. Pour ces diverses causes, le courant augmentait d'une manière continue. On mesurait alors les déviations du galvanomètre toutes les minutes, et même plusieurs fois par minute, on traçait une courbe des déviations par rapport au temps, et l'aire de cette courbe servait à calculer la déviation moyenne correspondant à un courant constant qui, pendant le même temps, aurait déposé dans le voltamètre l'argent que l'on avait recueilli. Pour faire les lectures du galvanomètre, on renversait fréquemment le sens du courant dans le galvanomètre seulement, et afin que cette opération n'apportât aucune erreur dans la mesure du temps, on avait disposé un commutateur spécial permettant de renverser le courant en ne l'interrompant que pendant une très petite fraction de seconde. La somme totale des pertes de temps ne pouvait dépasser une seconde, ce qui, pour la durée totale de cinquante minutes, serait une erreur de $\frac{1}{3000}$.

Les compteurs qui servaient à mesurer le temps avaient été exactement comparés au régulateur du Laboratoire.

Les pesées d'argent n'étaient considérées comme bonnes que lorsque le poids d'argent déposé au pôle négatif était égal au poids d'argent disparu au pôle positif. Généralement, pour 1^{gr} d'argent déposé, cette égalité se vérifiait à quelques dixièmes de milligramme près.

Les Tableaux ci-joints contiennent le résumé de résultats déduits chacun de nombreuses observations très concordantes entre elles.

ROTATIONS DU PLAN DE POLARISATION RAPPORTÉES AUX DÉVIATIONS DU GALVANOMÈTRE.

Rotations obtenues avec les bobines de 3256 *tours et de* 1038 *tours.*

Dates des séries.	Température.	Déviation du galvanomètre.	Rotations obtenues avec les deux bobines. $R+r$.	$R-r$.	Rapport $\frac{R}{r}$ 3,1368.	Rotation due à la bobine de 3256 tours R.	Correction de la température.	Rotation à la température de 0°. R_0+r_0.	R_0.
4 mai 1885..	+12°,10	330,15	198′,67	102′,60	3,136	150′,63	0,98536	201′,62	152′,86
9 mai, 1°....	0	386,20	»	»	»	178,17	1,000	»	178,17
» 2°....	0	385,06	»	»	»	177,66	1,000	»	177,66
» 3°....	0	322,52	196,0	101,0	3,137	148,50	1,000	196	148,50
10 mai.....	+ 2,80	313,48	189,30	97,77	3,138	143,53	0,99709	189,85	143,94

Rotations obtenues avec la bobine de 3700,5 *tours.*

		Galvanomètre.	R.			
23 janv. 1885.	0	307,5	161,0	Nombres ramenés à ce qu'ils seraient avec la bobine de 3256 tours, $\frac{3256}{3700,5} = 0,87988$.	»	141,66
»	0	803,87	425,3		»	374,21
24 janvier....	0	307,5	161,1		»	141,74

Comparaison du galvanomètre et du voltamètre.

Dates des séries.	Température extérieure.	Poids d'argent au pôle —.	Poids d'argent au pôle +.	Durée du passage du courant.	Intensité moyenne.	Déviation moyenne du galvanomètre.
	°	gr	gr	m s		
janvier 1885.	7	0,719	0,717	30	0,3573	278,16
janvier.....	7	0,6725	0,6705	30	0,3330	254,90
mai.....	12	1,5450	1,5452	56.1	0,4111	316,55
mai..... ..	12	1,0043	1,0045	40.0	0,3743	290,80
mai.....	12	0,6652	0,6648	21.0	0,4722	362,70

Des résultats consignés dans les Tableaux qui précèdent on déduit par interpolation les nombres suivants :

Déviation du galvanomètre.	Rotation o° C R_0.	Intensité absolue du courant I.	Rapport $\frac{R_0}{I}$.
	Bobine de 3256 *tours.*		
		amp	
307,50	141′,70	0,3984	355,69
330,15	152,86	0,4300	355,50
313,48	143,94	0,4055	354,97
322,52	148,50	0,4185	354,83
362,70	167,70	0,4722	355,14
	Moyenne.....	355′,22.	
	Bobines de 3256 *tours et de* 1038 *tours accouplées, soit* 4294 *tours.*		
330,15	201,62	0,4300	468
313,48	189,85	0,4055	468
322,52	196,00	0,4185	46
	Moyenne.....		

En divisant les deux moyennes obte
dant à un courant de 1 ampère par le

de fil des bobines employées dans chaque cas, on trouve

$$\frac{355',22}{3256} = 0',1090970,$$

$$\frac{468.46}{4294} = 0',1090964.$$

Les deux quotients sont identiques à 0,000001 près. Cependant la comparaison des nombres de la dernière colonne du Tableau qui précède montre que l'on a pu faire des erreurs de $\frac{1}{500}$ environ. En raison de la multiplicité des mesures, le résultat moyen

$$0',1090967$$

paraît exact à $\frac{1}{800}$ de sa valeur.

Ce nombre correspond à la double rotation due à un seul tour de fil parcouru par un courant égal à 1 ampère. Pour un courant égal à l'unité C.G.S, ou à 10 ampères, on aurait une double rotation de

$$1',090967$$

par tour, soit une rotation simple de

$$0',545483;$$

en divisant ce nombre par 4π, on a pour la constante cherchée

$$\alpha = 0',0434082,$$

et en ajoutant la correction mentionnée plus haut, relative à la longueur du tube, soit en moyenne 0,000157 de la valeur totale, ce qui équivaut à 0',0000068, on obtient

$$\alpha = 0',04341 \text{ (C.G.S.)}.$$

Telle est la valeur de la rotation du plan de polarisation des rayons jaunes d'une lampe à sodium, traversant 0^m,01 de sulfure de carbone à 0°, dans un champ magnétique égal à l'unité C.G.S.

On peut rappeler ici les nombres déduits des mesures faites par d'autres méthodes, et dont il a été parlé plus haut.

D'après MM.

Gordon.....	o',0433	déduit de l'observation de la raie verte du thallium à 12° C.
Lord Rayleigh.	o',043o,	déduit de l'observation à 18°.
L. Arons.....	o',0439	calculé de l'observation avec l'eau à 23°.

Le nombre $\alpha = o',04341$, auquel j'ai été conduit par la méthode et les expériences qui viennent d'être exposés, paraît exact à $\frac{1}{800}$ environ de sa valeur.

Ce nombre permet de mesurer avec la même approximation l'intensité absolue d'un courant électrique par la méthode que j'ai proposée l'année dernière (1), en faisant usage de la formule donnée plus haut, et que l'on peut écrire

$$I = \frac{R}{4\pi N.\alpha}.$$

CHAPITRE III.

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES SUR LA POLARISATION ROTATOIRE MAGNÉTIQUE.

S'il existait une théorie suffisante qui permît de rendre compte des modifications que subit la propagation d'une onde plane polarisée rectilignement, au travers d'un milieu soumis à l'influence magnétique, l'expression en unités absolues du pouvoir rotatoire magnétique des corps donnerait des renseignements intéressants sur la valeur numérique de certains coefficients qui représentent l'intervention dans le phénomène de forces de nature diverse.

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCVIII, p. 1253; 1884.

Malheureusement aucune théorie complète n'a encore été établie, et toutes celles qui ont été proposées jusqu'ici tendent seulement à justifier l'application, au phénomène magnétique, de la double réfraction circulaire au moyen de laquelle Fresnel a expliqué la polarisation rotatoire naturelle; une onde lumineuse polarisée rectilignement se dédoublerait en deux ondes de même période polarisées circulairement en sens inverse, et se propageant avec des vitesses inégales.

Cette conception de Fresnel, qu'il a vérifiée pour le quartz, paraît également vérifiée pour la polarisation rotatoire magnétique. *Un rayon lumineux polarisé circulairement, traversant un corps placé dans un champ magnétique, est avancé ou retardé dans sa marche suivant le sens de l'aimantation et le sens de la vibration circulaire.*

Cette conclusion résulte d'expériences faites presque simultanément par M. Righi (1) au travers du verre pesant, et par moi-même (2) au travers du sulfure de carbone.

J'ai même démontré à cette occasion qu'il y avait concordance numérique entre la différence de marche observée directement et celle que l'on déduit de la valeur de rotation du plan de polarisation de la lumière au travers du même corps placé dans le même champ magnétique, en appliquant les raisonnements de Fresnel, et en supposant que *la vitesse de propagation de chaque rayon circulaire éprouve sous l'influence magnétique des variations égales et de sens contraire.*

Soient en effet V' et V'' les vitesses de propagation de ces deux rayons circulaires, si l'on suppose que leur période commune soit la même, la rotation du plan de polarisation de l'onde due à leur superposition au sortir du milieu

(1) A. Righi, *Nuovo Cimento*, t. IV; 1878.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Acad. des Sciences*, t. LXXXVIII, p. 334; 1878.

soumis à l'action magnétique sera donnée par la formule de Fresnel

$$\omega = \frac{\pi e}{T}\left(\frac{1}{V'} - \frac{1}{V''}\right),$$

dans laquelle e désigne l'épaisseur du corps traversé par la lumière, et T la période.

Désignons par u la variation très petite de la vitesse de propagation V des ondes circulaires dans le milieu considéré, lorsqu'il n'est pas soumis au magnétisme ; d'après notre hypothèse on aura

$$V' = V - u, \quad V'' = V + u,$$

et, comme on peut négliger ce carré de u, l'expression de la rotation devient

$$\omega = \frac{\pi e}{T}\frac{2u}{V^2} = \frac{\pi e}{V\lambda}2u.$$

Or notre expérience a vérifié que la différence de marche observée et qui serait égale à $\frac{ue}{V\lambda}$, pour un seul rayon circulaire, est très voisine de l'expression

$$\frac{1}{2}\frac{R}{\pi},$$

ce qui vérifie la proposition que j'ai énoncée plus haut (1).

M. Cornu (2) a montré qu'en combinant cette proposition avec la loi donnée par Verdet, de la proportionnalité de la rotation au cosinus de l'angle que fait la direction des rayons lumineux avec les lignes de force du champ magnétique, on arrivait à cette conclusion que la surface de l'onde, dans un milieu isotrope, se dédoublait sous l'action magnétique en deux sphères dont la ligne des centres serait parallèle à la direction des lignes de force.

(1) *Comptes rendus des séances de l'Acad. des Sciences*, t. LXXXVIII, p. 335; 1878.

(2) *Ibid.*, t. XCIX, p. 1045; 1884.

Ce résultat comporte une vérification expérimentale très intéressante, une double réfraction dans une direction normale aux lignes de force du champ magnétique; mais la faible grandeur de ce dédoublement n'a pas encore permis de le constater expérimentalement.

Revenons maintenant aux théories cinématiques proposées pour expliquer la double réfraction circulaire dans un champ magnétique.

Quelque temps après la découverte de Faraday, en 1845, M. Airy (1) a fait remarquer qu'on pouvait représenter le phénomène en ajoutant aux équations différentielles du mouvement vibratoire de l'éther dans les corps isotropes certains termes proportionnels aux dérivées d'ordre impair quelconque des déplacements, prises par rapport au temps, ou d'ordre pair par rapport aux coordonnées et d'ordre impair par rapport au temps.

Dans un milieu pour lequel ces équations différentielles sont vérifiées, les seules vibrations qui peuvent se propager suivant une direction déterminée, sont des vibrations circulaires normales à cette direction.

Toute théorie qui conduit à introduire dans les équations différentielles du mouvement vibratoire les dérivées précitées peut donc rendre compte d'une partie des phénomènes observés.

Une autre condition permet de limiter le nombre des hypothèses; pour la plupart des substances, le phénomène varie à peu près en raison inverse du carré de la longueur d'onde λ des rayons lumineux; on doit donc éliminer d'abord toute théorie qui ne conduit pas pour la rotation magnétique à un terme contenant $\frac{1}{\lambda^2}$. Mais, comme nous le verrons plus loin, cette condition n'est pas suffisante.

(1) *Phil. Mag.*, 3e série, t. XXVIII, p. 496.

A ce point de vue, une théorie développée en 1858, par M. C. Neumann, ne satisfait pas à l'expérience.

M. Verdet (¹) a fait remarquer que l'introduction, dans les équations différentielles, de termes contenant des dérivées qui sont à la fois du premier ordre par rapport au temps, et du deuxième ordre par rapport aux coordonnées, conduit à une rotation en raison inverse du carré de la longueur d'onde.

L'introduction des mêmes termes dans les formules se déduit également d'une théorie de M. Maxwell, qui admet que l'état magnétique est dû à de petits tourbillons moléculaires, dont les axes coïncideraient avec la direction des forces magnétiques. En étudiant la propagation d'une onde plane dans l'éther lumineux divisé en une infinité de tourbillons moléculaires, on est conduit à des équations différentielles identiques à celles que M. Verdet avait reconnues s'écarter le moins des caractères généraux d'une partie du phénomène.

Enfin M. Rowland a montré qu'on obtenait encore le même résultat en faisant intervenir, dans la propagation d'une onde plane à travers un champ magnétique, une force particulière normale au champ magnétique, et dont l'existence résulterait d'une interprétation des expériences de M. Hall. On trouve ainsi que la rotation du plan de polarisation de la lumière est représentée par la formule

$$\omega = \frac{\pi e \gamma}{4\mu} \frac{n^3}{V_0 \lambda^2} \left(1 - \frac{\lambda}{n} \frac{dn}{d\lambda} \right),$$

γ représentant un coefficient de proportionnalité, V_0 la vitesse de la lumière dans le vide, n l'indice de réfraction, et μ la perméabilité magnétique égale à $1 + 4\pi k$, k étant le coefficient d'aimantation induite; pour les corps diamagnétiques, μ est très voisin de l'unité.

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. LXIX, p. 463.

La formule qui précède, bien qu'elle s'écarte peu de l'expérience pour le sulfure de carbone, ne représente ni le phénomène complet, ni même une partie du phénomène. En particulier, elle ne rend pas compte de la relation générale qui existe entre les pouvoirs rotatoires magnétiques des corps diamagnétiques et leurs indices de réfraction, et en outre elle ne représente aucunement les caractères généraux des rotations magnétiques négatives.

On sait que certains corps magnétiques ou contenant des éléments magnétiques dévient le plan de polarisation de la lumière en sens inverse de la rotation que l'on observe avec l'eau, le sulfure de carbone, le verre pesant et les diverses substances essayées par Faraday. J'ai démontré (1) que les lois de ces rotations négatives étaient différentes de celles des rotations positives et, en particulier, que les rotations négatives variaient à peu près en raison inverse de la quatrième puissance des longueurs d'onde, tandis que les rotations positives varient en raison inverse du carré des longueurs d'onde.

Le phénomène qui donne lieu aux rotations négatives ne paraît pas être le même que pour les rotations positives, et ne saurait être expliqué par un simple changement de signe de la constante de la formule donnée plus haut. L'action moléculaire intervient manifestement d'une façon bien plus grande dans le phénomène négatif que dans les rotations positives. Alors que celles-ci sont proportionnelles au poids d'un même corps dissous contenu dans l'unité du volume, les rotations négatives varient comme une fonction contenant le carré de ce poids (2).

Ces considérations portent à penser que le phénomène observé dans chaque cas est la superposition de deux autres qui suivent des lois différentes : l'un, résultant de l'ac-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XII, p. 81; 1877.
(2) *Ibid.*, p. 51.

tion du champ magnétique sur l'éther intermoléculaire, et donnant lieu à une rotation positive ; l'autre, résultant de l'action directe, sur cet éther intermoléculaire, des molécules des corps, qui selon leur nature prennent une polarité semblable ou contraire à celle du champ magnétique. Le sens de l'action dépendrait de cette polarité dont l'effet serait prédominant pour les corps très magnétiques.

Aucune des théories précitées ne rend compte des rotations négatives, et les formules peuvent être considérées seulement comme une expression limite des rotations positives si les molécules des corps n'intervenaient pas par leur action magnétique propre. Ainsi qu'on l'a vu plus haut, la formule qui résulte des expériences de M. Verdet et des théories de MM. Maxwell et Rowland ne représente pas la relation limite qui existe entre les rotations positives et les propriétés optiques des corps, lorsque l'influence du magnétisme moléculaire est très faible.

L'expression

$$\omega = K \frac{n^2 (n^2 - 1)}{\lambda^2},$$

qui résulte de mes recherches expérimentales (1), paraît reproduire très fidèlement, non seulement la variation du pouvoir rotatoire positif d'un même corps pour les rayons de diverses couleurs, mais encore l'ordre de grandeur du phénomène lorsqu'on passe d'un corps à un autre, des corps solides aux corps liquides, et même aux corps gazeux.

Cette expression très simple peut encore s'écrire

$$\omega = K \frac{n^2}{\left(\frac{\lambda}{n}\right)^2} \left(1 - \frac{1}{n^2}\right).$$

Sous cette forme, on voit que l'action qui donne lieu

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XII, p. 80 (1877), et t. XXI, p. 81 (1880).

aux rotations positives serait en raison inverse du carré de la longueur d'onde dans le milieu, $\left(\frac{\lambda}{n}\right)$, proportionnelle à n^2, c'est-à-dire à la quantité que Fresnel considérait comme représentant la densité fictive de l'éther intermoléculaire, et enfin proportionnelle au facteur $1 - \frac{1}{n^2}$ qui, d'après les vues de Fresnel et les expériences de M. Fizeau, exprime la proportionnalité de l'influence d'un effet mécanique sur la propagation des ondes lumineuses.

Quant aux rotations négatives, il est plus difficile de les relier par une formule générale, dans laquelle il faudrait introduire les propriétés magnétiques moléculaires des corps. D'après mes observations, l'expression

$$K_1 \frac{n^2(n^2-1)}{\lambda^4}$$

représente assez bien les rotations négatives d'un même corps pour les rayons de diverses couleurs (1).

Parmi les théories proposées pour expliquer la double réfraction circulaire sous l'influence magnétique, la théorie des tourbillons moléculaires, qui reproduit l'hypothèse d'Ampère sur le magnétisme, est une des plus intéressantes.

Dans cette hypothèse, on peut, par un raisonnement élémentaire, se rendre compte presque immédiatement de la variation des rotations positives en raison inverse du carré des longueurs d'onde, et même évaluer quelle serait la vitesse de rotation des tourbillons dans un champ magnétique égal à l'unité C.G.S.

Admettons donc tout d'abord, comme démontré par l'expérience, que la rotation du plan de polarisation est due à la différence de phase que prennent deux rayons

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XII, p. 83.

polarisés circulairement en sens inverse, lorsqu'ils traversent un même corps dans un champ magnétique.

On pourrait imaginer que cette différence de phase fût le résultat d'un changement, soit de la vitesse de propagation des deux rayons, soit de leur période, soit à la fois de l'une et l'autre de ces deux grandeurs ; or, comme, après leur passage au travers des corps, les deux rayons ont la même période qu'avant d'y pénétrer, il semble impossible d'admettre que dans l'intervalle ils aient pu changer de période et continuer cependant à propager au dehors du corps des vibrations ayant la période primitive.

Admettons donc que la période reste la même, et la formule rappelée plus haut,

$$\frac{\omega}{\pi e} = \frac{1}{T}\left(\frac{1}{V'} - \frac{1}{V''}\right),$$

nous donnera la grandeur de la rotation du plan de polarisation.

Il s'agit donc d'expliquer pourquoi les deux rayons circulaires se propagent avec des vitesses différentes V' et V''.

Si nous admettons que l'influence magnétique détermine dans l'éther intermoléculaire des corps un mouvement de rotation, dont l'axe soit parallèle aux lignes de force du champ magnétique, on conçoit que les deux ondes circulaires inverses qui constituent une onde plane polarisée, se propageant suivant la même direction, auront, par rapport au milieu en mouvement tourbillonnaire, un mouvement relatif différent pour chacun d'eux; la vitesse de rotation de l'un paraissant augmentée de la vitesse de rotation du milieu, la vitesse de rotation de l'autre rayon paraissant diminuée de la même quantité.

Si T' et T'' sont les temps de ces périodes relatives, T le temps de la période réelle et θ celui de la période du mouvement tourbillonnaire, on aurait

$$\frac{1}{T'} = \frac{1}{T} + \frac{1}{\theta}, \qquad \frac{1}{T''} = \frac{1}{T} - \frac{1}{\theta}.$$

Les deux rayons se comporteront donc comme s'ils avaient des longueurs d'ondes différentes,

$$\lambda' = V_0 T', \quad \lambda'' = V_0 T'',$$

V_0 étant la vitesse de la lumière dans le vide; dès lors, ils n'auront plus dans le corps même vitesse de propagation, même indice de réfraction.

Or, pour un même corps, entre des limites étroites de variation de la longueur d'onde, l'expression

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2}$$

représente assez exactement la variation d'indice de réfraction. On aurait donc

$$n' = A + \frac{B}{\lambda'^2}, \quad n'' = A + \frac{B}{\lambda''^2},$$

et par suite

$$n' - n'' = B\left(\frac{1}{\lambda'^2} - \frac{1}{\lambda''^2}\right) = \frac{B}{V_0^2}\left(\frac{1}{T'^2} - \frac{1}{T''^2}\right) = \frac{4B}{V_0 \lambda \theta},$$

et comme, d'autre part, on a

$$\frac{\omega}{\pi e} = \frac{1}{T}\left(\frac{1}{V'} - \frac{1}{V''}\right) = \frac{n' - n''}{\lambda},$$

il en résulte que la rotation du plan de polarisation serait représentée par l'expression

$$\frac{\omega}{\pi e} = \frac{4B}{V_0 \lambda^2} \frac{1}{\theta}.$$

La rotation serait proportionnelle à la vitesse angulaire des tourbillons moléculaires.

On retrouve en outre le terme $\frac{1}{V_0 \lambda^2}$ auquel conduit la formule de M. Rowland.

En substituant à $\frac{\omega}{\pi e}$ sa valeur en unités absolues pour le sulfure de carbone, et en prenant le coefficient B relatif à ce même corps, ou plus simplement la valeur $\frac{B}{\lambda_D^2} = n_D - A$, relative aux rayons jaunes D, pour lesquels a été faite la

mesure absolue, on en déduit pour le nombre de tours par seconde

$$\frac{1}{\theta} = \frac{\omega}{\pi e} \frac{V_0}{4(n_D - A)} = 7,1 \cdot 10^5.$$

Tel serait le nombre de tours du mouvement tourbillonnaire qui se combinerait au mouvement lumineux, dans un champ magnétique égal à l'unité C.G.S.

Si l'on se proposait de communiquer une pareille vitesse de rotation au milieu qui transmet les ondes lumineuses en mettant le corps lui-même en rotation, il faudrait le faire tourner avec une vitesse encore plus grande, qui serait probablement égale à la précédente divisée par $1 - \frac{1}{n^2}$.

Or pour le sulfure de carbone on a à 0°

$$\frac{n_D^2}{n_D^2 - 1} = 1,587.$$

On trouverait ainsi une vitesse de rotation par seconde d'environ $1,12 \cdot 10^6$ tours, soit plus de 1 million de tours par seconde; une vitesse de cet ordre est jusqu'à présent inabordable à l'expérience.

Sans insister particulièrement sur ce dernier point, il résulte de la discussion précédente qu'aucune des théories proposées jusqu'ici ne rend compte du phénomène de la polarisation rotatoire magnétique dans ses détails essentiels. Les effets observés paraissent être la résultante de deux phénomènes distincts, inverses l'un de l'autre, dont l'un varierait approximativement en raison inverse du carré des longueurs d'onde de la lumière, et l'autre, en raison inverse de la quatrième puissance des longueurs d'onde, le premier étant prédominant avec les corps diamagnétiques, et le second inverse du premier et prédominant avec les corps magnétiques.

SYNTHÈSE D'HYDROCARBURES, D'ACÉTONES, D'ACIDES, D'ALCOOL, D'ÉTHERS, DE QUINONES, DANS LA SÉRIE AROMATIQUE;

PAR M. E. LOUÏSE.

INTRODUCTION.

Parmi les huit fonctions ou types fondamentaux sous lesquels on a l'habitude de ranger tous les composés organiques, la plus importante est assurément celle des hydrocarbures; ces derniers sont en effet le point de départ de tous les autres, qui n'en sont, pour ainsi dire, que les dérivés prévus et le plus souvent réalisables par une suite de transformations régulières, accomplies à l'aide des méthodes que possède actuellement la Chimie. Le nombre de ces composés s'est considérablement accru de notre temps et, si un savant illustre a pu dire, il y a bien des années, que « la synthèse d'un nouvel hydrocarbure équivalait comme importance à la découverte d'un nouveau métal », cette assertion n'aurait plus aujourd'hui la même exactitude, le perfectionnement des méthodes connues facilitant singulièrement les recherches. Ces synthèses peuvent cependant donner naissance à des familles de corps qui enrichissent la Chimie organique et aident à en vérifier les lois; elles peuvent aussi préparer la voie à des applications industrielles ou physiologiques.

J'ai donc cherché à réaliser synthétiquement la formation de nouveaux hydrocarbures dans la série aromatique, du *benzylmésitylène* et de ses homologues. La constitution parfaitement définie du mésitylène, reconnue comme étant la *triméthylbenzine* symétrique, le désignait naturelle-

ment à mon choix; c'est en effet une base fixe et bien déterminée qui devait simplifier mes expériences, en écartant *a priori* les nombreux isomères possibles quand on cherche à fixer encore un radical sur un noyau aromatique déjà trisubstitué.

Je me suis proposé en outre de fixer directement le résidu de l'acide benzoïque, le *benzoyle*, sur le même hydrocarbure : j'ai obtenu ainsi des acétones composées dont le type est déjà connu, mais le nombre encore assez restreint.

Bien que ces derniers composés puissent dériver des hydrocarbures par simple voie d'oxydation, j'ai cru devoir, pour la facilité de l'exposition, diviser ce Mémoire en deux Parties.

Dans la première Partie, comprenant trois Chapitres, j'indique la formation synthétique du *benzylmésitylène* et du *dibenzylmésitylène;* j'étudie ensuite le premier de ces hydrocarbures en donnant une importance spéciale à l'action de la chaleur.

La seconde Partie comprend quatre Chapitres : j'expose la formation synthétique du *benzoylmésitylène*, du *dibenzoylmésitylène* et du *tribenzoylmésitylène*, et j'étudie la plus simple de ces acétones, particulièrement au point de vue des produits d'oxydation et d'hydrogénation qui en dérivent.

J'ai appliqué à ces diverses recherches la méthode générale de synthèse de MM. Friedel et Crafts, exposée par ses auteurs d'une façon complète dans divers Ouvrages. En quelques lignes seulement, et pour l'intelligence de ce qui va suivre, nous rappellerons le principe de cette méthode.

On fait agir le chlorure d'aluminium anhydre sur un mélange d'hydrocarbure aromatique et de chlorure organique, ou de toute autre combinaison analogue formée d'un radical et d'un élément halogène. Il faut cependant

que ce dernier soit assujetti à la condition d'être facilement déplaçable, comme il l'est dans les éthers ou les chlorures d'acides. Si l'on prend pour exemple un chlorure organique tel qu'il vient d'être défini, l'acide chlorhydrique dégagé par la réaction se forme à la fois, comme l'ont montré les deux éminents savants, aux dépens du composé halogène et de l'hydrocarbure : le premier fournit le chlore, l'autre l'hydrogène. Les deux résidus ainsi obtenus viennent alors se souder l'un à l'autre, de façon à satisfaire à leur atomicité et à créer un nouveau composé.

Le Travail dont j'ai donné ci-dessus le plan général a été fait au laboratoire de la Faculté des Sciences de Lyon. Il a été inspiré par M. le professeur Friedel, auquel j'adresse ici l'hommage de ma reconnaissance. Je prie également MM. Loir et Barbier de bien vouloir agréer mes remerciements pour l'intérêt bienveillant que j'ai trouvé chez eux et qui ne m'a jamais fait défaut.

PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE I.

SYNTHÈSE DU BENZYLMÉSITYLÈNE.

La formation du benzylmésitylène a été réalisée au moyen de la méthode générale de MM. Friedel et Crafts, en faisant agir le chlorure de benzyle sur le mésitylène de la façon suivante :

Dans un ballon à long col, on introduit successivement du chlorure de benzyle et du mésitylène secs. Comme ce dernier doit être employé en grand excès pour n'obtenir qu'un dérivé monosubstitué, j'ai cherché à en diminuer

le plus possible la proportion relative sans que le rendement soit affaibli. Voici, après divers essais, les quantités qui semblent les plus convenables et qui conduisent à un rendement s'éloignant peu du rendement théorique : 120^{gr} de mésitylène pour 20^{gr} de chlorure de benzyle. Avec moins de mésitylène, il se forme toujours des produits visqueux et rouges, étrangers au résultat cherché.

Le chlorure d'aluminium n'agissant presque pas à froid sur le mélange, il faut élever la température vers 98° à 100° pour constater un commencement d'action, et la maintenir ainsi jusqu'à la fin de l'opération ; la chaleur due à la combinaison est insuffisante pour que la réaction puisse se continuer d'elle-même.

Quand le mélange a atteint la température indiquée, on ajoute peu à peu le chlorure d'aluminium. Dès la première addition, il se produit un dégagement abondant d'acide chlorhydrique ; la liqueur devient d'une teinte violette qui se fonce de plus en plus et tourne bientôt complètement au noir. L'expérience est terminée quand le chlorure d'aluminium ajouté ne produit plus un dégagement sensible d'acide chlorhydrique.

Dans ces conditions, une dizaine d'heures sont suffisantes et on aura employé 1^{gr} à 2^{gr} de chlorure d'aluminium. On remarquera à ce propos que, dans l'application de la méthode, le rendement en produit principal est meilleur quand on ajoute le moins possible de chlorure d'aluminium.

On verse ensuite par petites portions le contenu du ballon dans de l'eau ordinaire ; le produit épais et noir se transforme en un liquide jaune et transparent qui monte à la surface. Cette couche supérieure, distillée, laisse passer d'abord le mésitylène qui n'est pas entré en réaction ; puis le thermomètre monte très rapidement et presque tout le contenu du ballon passe entre 295-310° ; le résidu est en quantité insignifiante.

La portion bouillant de 295° à 310° donne, après rectification, un liquide qui distille entre 300° et 303°.

Une première fois, le produit ainsi obtenu a présenté, au plus haut degré, le phénomène de la surfusion. Ainsi, il est resté à l'état liquide pendant plus de quinze jours, quoiqu'il fût absolument pur et qu'il eût été soumis fréquemment à un froid de — 25°. Je ne l'ai obtenu à l'état solide qu'en laissant tomber à sa surface des cristaux qui s'étaient produits fortuitement dans un tube à essai.

Le produit cristallin, d'un blanc légèrement jaunâtre, qui se forme ainsi, possède une odeur particulière rappelant un peu celle de mésitylène; il est soluble dans la benzine, l'alcool, l'éther, l'acide acétique, l'acétone, etc. Ces divers dissolvants le laissent déposer sous forme d'aiguilles blanches et brillantes. Il est encore plus soluble dans le pétrole léger, qui l'abandonne en cristaux prismatiques incolores et volumineux.

Les petites aiguilles déposées par la solution alcoolique, finement pulvérisées et desséchées dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, ont donné à l'analyse les résultats suivants :

I.	Matière employée.....	0,322
	Acide carbonique.....	1,077
	Eau.....	0,26
II.	Matière employée.....	0,340
	Acide carbonique.....	1,137
	Eau.....	0,271

Ce qui fait en centièmes :

	I.	II.	$C^{16}H^{10}$.
C.....	91,2	91,1	91,4
H.....	8,97	8,8	8,6

Ce composé étant le point de départ de ce Travail, j'ai cru utile d'acquérir une certitude complète sur son poids moléculaire. J'ai donc déterminé la densité de sa vapeur par la méthode V. Meyer, fondée sur le déplacement de l'air, en opérant dans la vapeur de mercure. Les résultats de deux déterminations ont été les suivants :

	I.	II.
P, poids de la substance.....	0,1025	0,102
H, pression barométrique.....	749	750,4
t, température à laquelle sont faites les lectures.....	20°	19°
V, volume de l'air recueilli.....	11cc,7	12cc,1

En appliquant la formule :

$$D = \frac{P(1 + 0{,}00365t)760}{V0{,}001293(H - h)},$$

on trouve

I.	II.	Densité théorique pour $C^{16}H^{16}$.
7,5	7,2	7,29

Il résulte des analyses et des recherches de densité de vapeur que le radical *benzyle* est venu se substituer à l'un des trois atomes d'hydrogène fixés sur le noyau aromatique, pour donner le *benzylmésitylène* ou la *triméthyl-benzylbenzine* suivant la réaction

$$C^6H^5CH^2Cl + C^6H^3(CH^3)^3 = HCl + C^6H^2(CH^3)^3CH^2C^6H^5.$$

Le benzylmésitylène, soumis à l'action de la chaleur, fond à 36-37° et distille à 300°-303° sans décomposition sensible. Mais il se détruit complètement à une très haute température lorsqu'on le dirige en vapeurs dans un tube porté au rouge; il donne naissance alors à de nouveaux

hydrocarbures que nous étudierons dans un Chapitre spécial.

Action de l'hydrogène. — L'hydrogène naissant, agissant d'une façon ménagée sur le benzylmésitylène, le décompose en ses éléments générateurs, le mésitylène et le toluène. Pour réaliser cette expérience, on enferme dans un tube 5^{gr} d'hydrocarbure, $0^{gr},5$ de phosphore rouge, et environ 20^{gr} à 25^{gr} d'acide iodhydrique (densité 1,50). Le tube étant chauffé une dizaine d'heures vers 180° présente, après refroidissement, deux couches liquides qui conservent cet état, même après l'ouverture du tube; la couche supérieure, desséchée et distillée, laisse passer d'abord vers 120° un hydrocarbure qui n'est autre que du toluène; puis le thermomètre monte et l'on peut reconnaître la présence du mésitylène à son point d'ébullition et à son odeur caractéristique.

Dans les conditions où nous avons opéré, l'action de l'hydrogène sur le benzylmésitylène peut donc être exprimée par la formule de réaction suivante :

$$C^6H^5CH^2C^6H^2(CH^3)^3 + 2H = C^6H^5CH^3 + C^6H^3(CH^3)^3.$$

Action de l'oxygène. — La constitution du benzylmésitylène étant connue, l'oxydation devait conduire à la formation de l'acétone correspondante. L'oxygène, en effet, se porte d'abord sur le groupe CH^2 qui réunit les deux noyaux aromatiques avant de transformer les radicaux méthyles en COOH, caractéristique des acides. C'est ce fait seulement que nous avons cherché à vérifier sans viser à obtenir des acides acétoniques qui résultent plus directement de l'oxydation de l'acétone, et que nous étudierons avec détails dans la seconde Partie.

Pour transformer le benzylmésitylène en acétone *benzoylmésitylène,* on peut opérer indifféremment avec l'acide chromique en solution acétique ou le bichromate de potassium et l'acide sulfurique; mais, quel que soit le

procédé, l'action de la chaleur est toujours indispensable.

En employant les proportions théoriques d'acide chromique ou de bichromate, on obtient toujours peu d'acétone et seulement des traces d'acide, une grande partie de l'hydrocarbure échappant à l'oxydation. Quand le mélange a pris la teinte verte qui annonce la fin de la réaction, on additionne d'eau et l'on recueille la partie huileuse, qui est distillée après avoir été préalablement desséchée. L'hydrocarbure et l'acétone passent à la distillation en même temps, sans qu'il soit possible de fractionner quand on opère avec de petites quantités.

Ces deux composés, ayant tous deux à peu près le même point de fusion et ayant la propriété de rester surfondus, il est assez difficile de déceler l'acétone formée. On y arrive cependant en provoquant la cristallisation de l'hydrocarbure et en recueillant la partie non cristallisée; celle-ci renferme l'acétone, encore trop impure pour cristalliser spontanément en masse : mais on y fait aisément grossir des cristaux de benzoylmésitylène obtenus par un autre procédé. En résumé, cette expérience est tout à fait concluante, mais elle n'offre qu'un intérêt théorique, la synthèse de l'acétone pouvant être effectuée directement, comme nous l'indiquons plus loin.

Produits de substitution. — Action de l'acide azotique. — Le benzylmésitylène, étant formé de deux parties aromatiques non symétriques, est susceptible de donner plusieurs dérivés lorsqu'il est soumis à l'action du chlore, du brome, des acides sulfurique et nitrique ou d'autres agents qui se substituent directement aux hydrogènes aromatiques. Le nombre de ces dérivés se trouve encore augmenté par les cas multiples d'isomérie possible qui se présentent, suivant la quantité d'éléments étrangers introduits dans la molécule.

J'ai pu vérifier par quelques expériences la certitude

du fait précédent, mais je ne me suis pas arrêté à ces combinaisons, qui nécessiteraient une étude à part. Je signalerai seulement l'action de l'acide azotique sur le benzylmésitylène.

Cette action a été étudiée dans le cas particulier où l'acide azotique de 1,50 agit à froid sur le benzylmésitylène. Voici dans quelles conditions j'ai opéré : 45^{cc} d'acide azotique fumant, refroidis à 0°, sont additionnés de 15^{gr} d'hydrocarbure ajouté par petites quantités, afin d'éviter toute élévation de température et le dégagement de vapeurs nitreuses. Le produit de cette opération, faite cependant dans des conditions spéciales, est assez complexe. Si l'on traite immédiatement par l'eau pour séparer l'excès d'acide azotique des produits nitrés formés, on obtient une masse jaune butyreuse, qui, dissoute dans l'alcool ou tout autre dissolvant convenable, n'abandonne que très difficilement des cristaux déterminés. Mais on arrive aisément à isoler le produit principal de la réaction en abandonnant à elle-même la solution azotique. Peu de temps après l'expérience, elle se remplit de cristaux faciles à recueillir. Ces cristaux, placés sur de l'amiante dans un entonnoir, sont d'abord lavés avec de l'acide azotique ordinaire, puis avec de l'eau jusqu'à ce que celle-ci ne rougisse plus le tournesol.

On les traite alors par une dissolution très étendue de potasse permettant de séparer les produits acides qui ont pris naissance pendant l'opération. Cette solution alcaline précipite par l'acide sulfurique des grumeaux blancs représentant un acide nitré. Si l'on opère avec une solution de potasse concentrée, celle-ci devient complètement noire, et les produits résinifiés qui se sont formés accompagnent l'acide nitré et ne s'en séparent que difficilement.

Le produit nitré, entièrement débarrassé par la potasse de l'acide qui l'accompagnait, n'est pas encore un produit unique : on le pulvérise et on le lave avec de l'alcool ab-

solu froid. Ce dissolvant entraîne une substance formée en petite quantité, qui fond au-dessous de 100°; le produit principal, très peu soluble dans l'alcool, est resté sur le filtre. Il est également très peu soluble dans l'éther ou l'acétone seuls; dissous dans un mélange d'acétone et de chloroforme et abandonné à une évaporation très lente, il cristallise en prismes obliques assez volumineux, légèrement colorés en jaune.

Son point de fusion est à 185°; à une température plus élevée, il se décompose avec ignition et il détone en laissant un résidu charbonneux. Traité par les agents réducteurs, il donne une substance qui se combine aux acides et se précipite par les alcalis; elle peut cristalliser en très fines aiguilles. Ayant préparé cette substance en quantité très minime, il ne m'a pas été permis de l'analyser et de dire si elle correspond à une réduction du produit nitré portant sur tous les groupes AzO^2.

Composition. — Le dosage de l'azote de ce produit nitré nous a donné les résultats suivants :

I.	Poids de matière employée.....	0,346
	Volume d'azote.....	$37^{cc},5$
	Température.....	19°
	Pression barométrique.....	735
II.	Poids de matière employée.....	0,3095
	Volume d'azote.....	$32^{cc},5$
	Température.....	12°
	Pression barométrique.....	756

Ce qui donne en centièmes :

	I.	II.
Az.....	12,03	12,39

La formule correspondant au produit trinitré

$$C^{16}H^{15}(AzO^2)^3$$

exige 12,17 d'azote.

Les dosages de carbone et d'hydrogène ont conduit au même résultat :

I.	Matière employée.....	0,300
	Acide carbonique.....	0,61
	Eau.....	0,134
II.	Matière employée.....	0,4575
	Acide carbonique.....	0,925
	Eau.....	0,194

Ce qui fait en centièmes :

	I.	II.	$C^{16}H^{15}(AzO^2)^3$.
C.....	55,4	55,1	55,6
H.....	4,9	4,7	4,3
O.....	»	»	40,1

J'ai signalé précédemment un acide qui se forme en même temps que le benzylmésitylène trinitré; cet acide est toujours en très petite quantité; faute d'analyse, je me contenterai d'indiquer quelques-unes de ses propriétés. Il fond à 236° et se sublime à une température un peu supérieure sous forme de grandes aiguilles blanches, flexibles, présentant un vif éclat. Chauffé fortement, il détone en laissant un dépôt de charbon : cette propriété indique nettement le caractère nitré du produit. Il est très peu soluble dans l'eau, mais se dissout aisément dans l'acétone et le chloroforme qui l'abandonnent sous forme de cristaux lamellaires.

Il se combine à la potasse en donnant un sel incolore très soluble dans l'eau, cristallisé en petites lamelles qui s'effleurissent rapidement dans le vide.

Son sel d'argent, obtenu en traitant le précédent par l'azotate d'argent, est blanc, volumineux, à reflets métalliques; il est peu soluble dans l'eau, assez cependant pour

que ce dissolvant laisse déposer des cristaux incolores très altérables à la lumière.

CHAPITRE II.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LE BENZYLMÉSITYLÈNE.

Le benzylmésitylène est un carbure relativement peu stable; soumis en effet à l'action de la chaleur rouge, dans les conditions que j'indiquerai plus loin, il est modifié en totalité avec la plus grande facilité.

Formé de groupes de *méthyles* associés à des noyaux phényliques, il subit, d'après des théories connues (1), une action décomposante qui tend à le réduire en composés plus simples et une action déshydrogénante aux dépens des radicaux *méthyles* et des parties aromatiques.

Cette analyse pyrogénée s'accomplit en même temps que des phénomènes de synthèse, inverses des premiers, qui viennent en limiter l'effet.

Il s'établit dès lors un état d'équilibre qui, dans les conditions de mes expériences, a eu pour résultat la formation de carbures anthracéniques de moins en moins condensés, ayant pour point de départ les *diméthylanthracènes* correspondant au *benzylmésitylène* par leur richesse en carbone, jusqu'au pivot même de cette série, l'*anthracène* et son isomère, le *phénanthrène*.

Il est aisé de comprendre que le fait d'une dislocation aussi profonde de la molécule doit faire écarter toute idée préconçue sur la constitution des nouveaux hydrocarbures qui sont au nombre de deux; aussi me bornerai-je, sauf pour l'un des deux seulement, à exposer les expériences et à étudier les propriétés physiques des composés qui en résultent, sans chercher à représenter l'autre par une formule de constitution. La connaissance de cette dernière

---

1) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 469.

exigerait une étude spéciale et complète qui ne peut trouver place dans ce travail.

Deux systèmes d'expérimentation ont été usités jusqu'ici pour l'étude des réactions pyrogénées; l'un d'eux consiste à chauffer la substance, placée en petite quantité dans un tube scellé où l'on a fait le vide; l'autre, à la faire passer en vapeurs dans un tube ouvert porté au rouge.

Dans le premier cas, la substance reste exposée à l'action de la chaleur pendant un temps beaucoup plus considérable que dans le second, et les produits de la réaction sont généralement différents pour une même température.

Les expériences sur le benzylmésitylène ont été faites à la pression ordinaire : l'appareil se compose d'un tube de $0^{m},70$ de longueur, en verre aussi infusible que possible, rempli de pierre ponce et placé sur la grille à combustion. Il est en relation d'une part avec un ballon renfermant l'hydrocarbure, de l'autre avec un appareil de condensation convenablement disposé.

Lorsque le tube est arrivé au rouge vif, on fait passer les vapeurs de *benzylmésitylène* à la vitesse de 5^{gr} environ par minute ; la décomposition est totale.

Dans l'appareil condensateur, on voit distiller une matière goudronneuse de couleur brune, pendant que des fumées épaisses déposent sur les parois une poussière jaune et légère. Le tube se recouvre en même temps d'une couche noire de charbon métallique représentant des carbures très condensés extrêmement pauvres en hydrogène.

Sans nous occuper des produits gazeux qui s'échappent en grande quantité et dont on peut prévoir la nature, nous avons seulement porté notre attention sur les carbures goudronneux qui constituent le produit brut principal de la réaction. Ces carbures sont recueillis avec du toluène qui les dissout facilement et sont soumis à la distillation.

Le toluène passe le premier, puis la distillation s'arrête

et ne recommence que vers 300°. A cette température, le thermomètre monte régulièrement sans se fixer d'une façon sensible; il est donc peu avantageux de fractionner, surtout si l'on opère sur de petites quantités de matière.

On recueille les produits jusqu'au delà de 360°; finalement, il reste dans la cornue une résine noire indistillable formée d'hydrocarbures condensés, intermédiaires entre les composés définis dont nous allons parler et le charbon métallique.

Le produit distillé se combine énergiquement au réactif de Fritzsche, en donnant de petites aiguilles d'une teinte grise uniforme, ne permettant de distinguer qualitativement aucun hydrocarbure : il est indispensable que ceux-ci soient à peu près isolés pour fournir les colorations qui leur sont spéciales.

J'ai distingué parmi ces hydrocarbures deux diméthylanthracènes, de l'anthracène et du phénanthrène.

Je ferai remarquer en passant l'absence complète du benzylmésitylène non attaqué parmi ces carbures; ceci semble indiquer que la présence de groupes *méthyles* sur le noyau aromatique favorise singulièrement la décomposition par la chaleur. Je me suis assuré en effet que le diphénylméthane, dans les mêmes conditions d'expérience, résiste au contraire d'une façon toute particulière à la déshydrogénation pyrogénée.

Diméthylanthracène α. — Le mélange des hydrocarbures résultant de la distillation se dissout facilement dans le toluène bouillant; par refroidissement, il se forme une première cristallisation en feuillets minces et brillants, nuancés légèrement en vert.

Ces cristaux, combinés au réactif anthracénonitré, donnent des lamelles colorées diversement : 1° en vert, 2° en jaune, 3° en rose violacé. Ces deux dernières, qui se trouvent en moins grande quantité, caractérisent des hydrocarbures déjà connus, l'anthracène et son isomère,

presque inséparable dans les réactions pyrogénées, le phénanthrène.

Quant aux lamelles vertes, elles ne paraissent pas avoir été signalées jusqu'ici et doivent indiquer la présence d'un nouvel hydrocarbure.

La deuxième cristallisation, abandonnée par le toluène et combinée au réactif, présente encore le même aspect; mais les lamelles vertes se trouvent déjà en quantité moindre et les dernières cristallisations ne renferment plus que de l'anthracène et du phénanthrène. Finalement, la liqueur n'abandonne plus rien, bien qu'elle contienne encore la majeure partie du produit de la réaction. J'indiquerai, dans un paragraphe prochain, son mode de traitement.

D'après les expériences qui précèdent, le nouvel hydrocarbure, caractérisé par les lamelles vertes, est moins soluble dans le toluène que l'anthracène et le phénanthrène, auxquels il est mélangé; j'ai donc pu l'isoler par des cristallisations fractionnées.

Ce corps est un diméthylanthracène que je désignerai par la lettre α; sa nature et sa composition sont nettement indiquées par l'analyse, la recherche de sa densité de vapeur et l'étude de son premier produit d'oxydation, la quinone correspondante.

Composition :

I.	Matière employée.....	0,3205
	Acide carbonique.....	1,09
	Eau.....	0,196
II.	Matière employée.....	0,2865
	Acide carbonique.....	0,970
	Eau.....	0,177

Ce qui correspond en centièmes à

	I.	II.	$C^{16}H^{14}$.
C.....	92,7	93	93,2
H.....	6,79	6,86	6,79

La densité de vapeur a été prise par la méthode de V. Meyer dans la vapeur de soufre, dans une atmosphère d'azote; elle résulte des données suivantes :

Matière employée.....	0,1145
Hauteur barométrique...	737
Volume d'azote recueilli.....	$13^{cc},8$
Température à laquelle les lectures sont faites.....	$12^{o},5$

On trouve ainsi D = 7,038, ce qui donne pour poids moléculaire de la substance 203, 26; la formule du diméthylanthracène correspond à 206.

J'ai constaté que le carbure n'avait pas été décomposé dans cette opération et qu'il possédait encore toutes ses propriétés, notamment sa réaction caractéristique avec le réactif anthracénonitré.

Cet hydrocarbure se présente sous forme de lames rhomboïdales brillantes, légèrement colorées en jaune vert. Il est insoluble dans l'alcool froid, peu soluble dans l'éther, le pétrole léger, l'acide acétique, mais se dissout assez facilement à chaud dans la benzine et le toluène. Il fond à la température de 218° à 219° et peut se sublimer en petits feuillets incolores ayant l'aspect micacé.

Le brome en solution sulfocarbonique l'attaque énergiquement et le transforme en dérivés bromés cristallisés de couleur jaune d'or.

Il se combine également à l'acide picrique, en donnant des aiguilles rouges comme l'anthracène, difficiles à recueillir.

Diméthylanthraquinone α. — Pour oxyder ce carbure, j'en ai fait dissoudre 2^{gr} dans l'acide acétique et j'ai ajouté peu à peu la proportion d'acide chromique nécessaire pour le transformer en quinone.

L'oxydation est immédiate et se manifeste par la coloration verte ordinaire. On précipite par l'eau et on recueille par filtration les grumeaux jaunes qui se sont sé-

parés. Dissous dans l'alcool, ils fournissent une liqueur qui laisse déposer bientôt des aiguilles jaune clair très fines, que l'on purifie par une seconde cristallisation.

Composition. — Desséchées à 100°, ces aiguilles ont donné à l'analyse les résultats suivants :

I.	Matière employée.....	0,2525
	Acide carbonique.....	0,749
	Eau.....	0,121
II.	Matière employée.....	0,226
	Acide carbonique.....	0,672
	Eau.....	0,105

Ce qui fait en centièmes :

	I.	II.	$C^{16}H^{12}O^2$.
C.....	80,9	81	81,3
H.....	5,3	5,16	5,08
O.....	»	»	13,62

Ce composé fond à 170°. Traité par la potasse et la poudre de zinc il donne une teinte rouge caractéristique disparaissant par l'action de la chaleur. Il constitue le produit principal de l'oxydation par l'acide chromique et s'est formé d'après l'équation

$$C^{16}H^{14} + 3O = C^{16}H^{12}O^2 + H^2O.$$

Toutefois cette équation ne représente pas le phénomène tout entier. Les eaux mères de la première cristallisation de la quinone ont en effet laissé un résidu, qui se dissout dans la potasse étendue en donnant une liqueur d'un rouge intense.

Celle-ci, traitée par l'acide sulfurique, précipite des flocons qui sont probablement les acides carboxyliques correspondants. La quinone, traitée dans les mêmes conditions par la potasse étendue, ne se dissout pas et ne donne aucune coloration.

Diméthylanthracène β. — Nous avons dit plus haut que le toluène, après avoir déposé sous forme de lamelles le

diméthylanthracène α, l'anthracène et le phénanthrène, n'abandonnait plus rien à la cristallisation, bien qu'il renfermât encore le produit principal engendré par la réaction pyrogénée. Ce dernier est en effet si facilement dissous par les hydrocarbures qu'il ne peut apparaître dans une solution de toluène ou de benzine qu'après évaporation presque complète du dissolvant; et, dans ces conditions même, il offre une consistance épaisse et sirupeuse due aux quelques gouttes de toluène qu'il renferme encore.

Une seconde distillation est donc indispensable pour chasser le dissolvant et isoler l'hydrocarbure. On recueille un liquide jaune qui se prend par refroidissement en une masse de même couleur.

Le produit, examiné au réactif de Fritzsche, nous a présenté une apparence nouvelle; ce sont de grandes lamelles grises rhomboïdales mélangées à quelques plaques d'anthracène et de phénanthrène. Ces lamelles grises caractérisent le nouvel hydrocarbure, un diméthylanthracène dissymétrique que je désignerai par la lettre β.

L'anthracène et son isomère, ainsi que des traces d'un autre hydrocarbure que je n'ai pu déterminer, ne se séparent que difficilement du diméthylanthracène β au moyen des dissolvants. Mais tous ces hydrocarbures se combinent à l'acide picrique, et cette propriété m'a permis d'isoler complètement le principal d'entre eux; les picrates jouissent d'une solubilité différente dans l'alcool.

A cet effet, le mélange est dissous dans l'alcool et l'on porte le tout à l'ébullition après avoir ajouté de l'acide picrique en excès; par refroidissement il se produit une cristallisation très volumineuse en longues aiguilles d'un rouge cramoisi, qui prennent en se desséchant l'aspect d'une masse feutrée. Des prises d'échantillons ont été faites sur les diverses cristallisations obtenues, et les hydrocarbures isolés ont été successivement examinés au réactif anthracénonitré; j'ai pu constater ainsi la présence du diméthylanthracène β seul dans les premières cristalli-

sations, le picrate de cet hydrocarbure étant le moins soluble de tous.

Pour obtenir le diméthylanthracène β, il ne reste donc qu'à détruire le picrate au moyen d'une solution ammoniacale tiède. Il se présente alors sous l'aspect d'un corps solide, jaunâtre, qui, dissous dans l'alcool, cristallise par refroidissement en fines aiguilles enchevêtrées les unes dans les autres. Quand l'alcool qui l'imprègne a été essoré au moyen de papier à filtre, il constitue une masse spongieuse très légère, d'abord entièrement blanche, mais jaunissant superficiellement au contact de l'air.

Cet hydrocarbure fond à la température de 71°; il est extrêmement soluble dans le toluène et la benzine, même à froid, moins soluble dans l'acide acétique et l'alcool qui l'abandonnent cristallisé sous la forme que j'ai indiquée.

Composition.— Desséché dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, il a donné à l'analyse les résultats suivants :

I.	Matière employée	0,3255
	Acide carbonique	1,111
	Eau	0,203
II.	Matière employée	0,336
	Acide carbonique	0,142
	Eau	0,206

Ce qui correspond en centièmes à

	I.	II.	$C^{16}H^{14}$.
C	93,07	92,7	93,2
H	6,9	6,8	6,79

La recherche de la densité de vapeur a été faite au moyen de la méthode de V. Meyer dans une atmosphère d'azote, à la température d'ébullition du soufre; ces données sont les suivantes :

Poids de la matière employée	0,092
Hauteur barométrique	745,3
Température à laquelle sont faites les lectures	14°
Volume d'azote recueilli	10,8

La densité qui résulte de ces données est 7,19, ce qui donne pour le poids moléculaire de la substance 207,6; le diméthylanthracène a un poids moléculaire de 206.

Diméthylanthraquinone β. — L'oxydation ménagée de l'hydrocarbure précédemment décrit fournit en quantité presque théorique un quinone de même condensation en carbone.

Pour faire cette préparation, on peut se servir d'acide chromique en solution acétique ou oxyder par le bichromate de potassium; les deux procédés conduisant au même résultat, je n'exposerai que le second.

8^{gr} du carbure, placés dans un ballon muni d'un appareil à reflux, sont traités par le mélange suivant :

Bichromate de potassium.....	24^{gr},56
Eau.....	120^{gr}
Acide sulfurique ordinaire.....	35^{cc}

Le tout est chauffé légèrement jusqu'au moment où la liqueur primitivement rouge a tourné complètement au vert foncé; la réaction est rapide et quelques heures suffisent pour atteindre ce résultat.

Il est aisé de suivre autrement les progrès de l'oxydation : car, au fur et à mesure qu'elle se produit, le carbure, fondu et formant une couche huileuse à la surface du liquide, se transforme peu à peu en matière solide.

On traite ensuite par l'eau et on filtre; la substance jaune que l'on recueille est lavée à l'eau ordinaire et représente le produit principal de la réaction : la liqueur filtrée, agitée avec de l'éther, ne cédant à ce dissolvant qu'une trace inappréciable de matière organique.

Les produits d'oxydation sont ensuite pulvérisés et traités par une solution de carbonate de potassium portée à l'ébullition, mais ils ne renferment qu'une très petite quantité d'un produit acide. J'ai pu néanmoins constater que cet acide est sublimable et se précipite de son sel de

potassium sous forme de flocons gélatineux : ce sont probablement les acides carboxyliques de la quinone.

Cette dernière est peu soluble dans l'alcool même à l'ébullition ; on la sépare donc facilement du produit accessoire qui l'accompagne et qui se dissout bien dans ce même liquide. Il ne m'a pas été permis d'étudier ce produit, n'en ayant eu qu'une quantité insuffisante ; il se présente sous forme de fines aiguilles blanches qui s'altèrent à l'air et se transforment en une substance rouge ; il fond à 125° ; traité par la potasse et la poudre de zinc, il donne une coloration rouge caractéristique. J'ai tout lieu de croire que ce produit est une quinone correspondant à une trace d'un troisième diméthylanthracène.

Après séparation complète de ce produit au moyen de l'alcool, il reste sur le filtre une poussière jaune que l'on dissout dans le chloroforme et l'acétone, et mieux dans un mélange de ces deux dissolvants.

On obtient une cristallisation en prismes aciculaires brillants, d'une teinte jaune clair. Ils fondent à la température de 157°-158° et se subliment facilement en aiguilles très déliées.

Traités par la potasse et la poudre de zinc, ils fournissent une coloration rouge intense.

Composition. — Ces cristaux pulvérisés, desséchés à 100°, ont donné à l'analyse les résultats suivants :

I.	Matière employée	0,2965
	Acide carbonique	0,880
	Eau	0,137
II.	Matière employée	0,2755
	Acide carbonique	0,82
	Eau	0,129

Ce qui correspond en centièmes à :

	I.	II.	$C^{16}H^{12}O^{2}$.
C	80,97	81,1	81,3
H	5,1	5,2	5,08
O	»	»	13,62

Il n'existe jusqu'ici qu'un seul diméthylanthracène. Obtenu pour la première fois par l'action de l'eau sur le chlorure de xylyle à 210° (1), trouvé ensuite dans les huiles d'aniline (2), il a été reproduit par un grand nombre de réactions au moyen du chlorure d'aluminium : action du chlorure de benzyle sur le toluène (3), du chlorure de méthylène sur le toluène (4) ou simplement du chlorure d'aluminium sur le chlorure de xylyle.

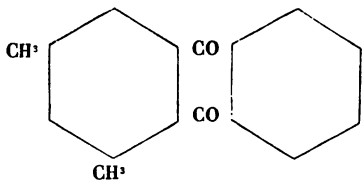
Aux propriétés physiques décrites par les savants qui ont étudié le diméthylanthracène, j'en ajouterai une qui ne paraît pas avoir été signalée : c'est sa réaction avec le réactif de Fritzsche, que j'ai pu étudier sur un échantillon dû à l'obligeance de M. le professeur Friedel. L'hydrocarbure se combine avec ce réactif en donnant de grandes aiguilles très minces d'un gris brun, tantôt séparées, tantôt réunies en groupes étoilés partant d'un centre unique.

Ce caractère analytique, ainsi que ses autres propriétés, couleur, point de fusion, etc., le distinguent complètement des deux diméthylanthracènes α et β ; et, puisque cet hydrocarbure est l'un des deux symétriques possibles que prévoit la théorie, nous devons en tirer les conclusions suivantes : ou l'un de nos deux diméthylanthracènes est le second composé symétrique prévu, ou bien tous deux sont dissymétriques.

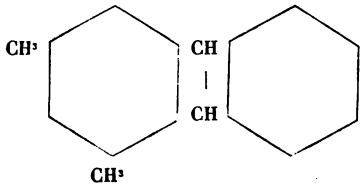
Si nous ne pouvons faire que des conjectures sur le diméthylanthracène α obtenu en très petite quantité, il n'en est pas de même pour son isomère β qui, je le répète, constitue le produit principal de la réaction pyrogénée. En effet, la quinone de ce dernier possède les mêmes propriétés physiques, point de fusion, apparence cristalline, solubilité égale dans les mêmes dissolvants, qu'une diméthylanthraquinone obtenue d'une façon toute différente,

(1) Van Dorp, *Chem. Gesellsch.*, t. V, p. 394.
(2) Wachendorff et Ch. Zincke, *Chem. Gesellsch.*, t. X, p. 1481.
(3) Friedel et Crafts, *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXVII, p. 530.
(4) Friedel et Crafts, *Bulletin de la Société chimique*, t. XLI, p. 323.

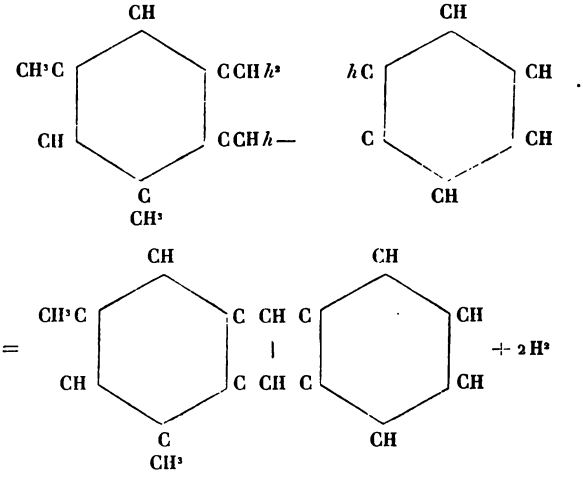
et dont je donne la préparation dans la deuxième Partie. Celle-ci ayant assurément la constitution suivante,



j'en conclus que le diméthylanthracène β, qui y correspond, peut être représenté ainsi :



Il aurait donc été formé par une simple déshydrogénation du benzylmésitylène portant sur les groupes CH^3 et CH^2 les plus rapprochés, d'après la réaction suivante :

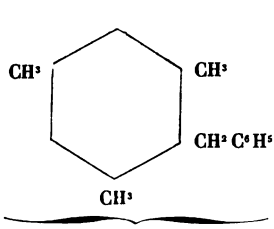


$$C^{16}H^{18} = (CH^3)^2C^6H^2 \begin{matrix} CH \\ | \\ CH \end{matrix} C^6H^4 + 2H^2.$$

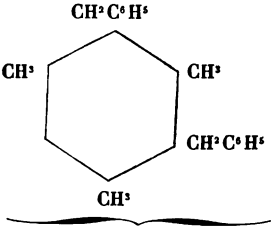
CHAPITRE III.

FORMATION SYNTHÉTIQUE DU DIBENZYLMÉSITYLÈNE.

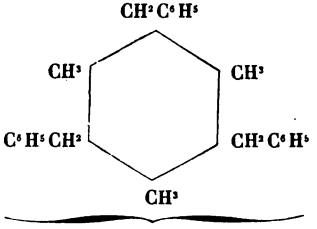
La constitution du mésitylène étant connue, on conçoit la possibilité de substituer le radical *benzyle* aux hydrogènes restant sur la *triméthylbenzylbenzine* : on obtiendrait ainsi le *dibenzylmésitylène*, et enfin le *tribenzylmésitylène*.



Triméthylbenzylbenzine.



Dibenzylmésitylène.



Tribenzylmésitylène.

J'ai réalisé la synthèse du produit disubstitué en faisant agir le chlorure de benzyle en excès sur le *benzylmésitylène* en présence du chlorure d'aluminium; mais ce dernier, à la température qu'il faut nécessairement atteindre, réagit assez violemment sur le mélange pour détruire en partie le composé qu'il devait former, de sorte que, si la préparation du *dibenzylmésitylène* est encore possible, quoique difficile, il ne semble pas qu'une troisième substitution puisse s'effectuer.

Voici les conditions que je crois les meilleures pour obtenir du dibenzylmésitylène : 20^{gr} de benzylmésitylène

sont dissous dans 60^{gr} de chlorure de benzyle et le tout est porté à la température de 155°. Le chlorure d'aluminium est ajouté alors par très petites quantités. Chacune d'elle provoque une vive réaction et un dégagement abondant d'acide chlorhydrique. Au bout de dix heures environ, on arrête l'opération, bien que l'acide chlorhydrique n'ait pas cessé de se dégager. Il suffit d'ajouter en tout 0^{gr},5 à 0^{gr},7 de chlorure d'aluminium.

Le mélange est traité par de l'eau bouillante, afin de détruire le chlorure d'aluminium ; le produit goudronneux et noir qui surnage est dissous dans le toluène, filtré et convenablement desséché. Puis on sépare le toluène et on recueille le résidu qui est soumis à la distillation dans le vide.

Cette opération est rendue fort délicate par la consistance extraordinairement visqueuse de la matière. On est obligé d'en distiller peu à la fois et de remplir complètement le ballon avec des fragments de porcelaine pour éviter les soubresauts et le passage brusque du produit dans le récipient.

En opérant ainsi il passe d'abord vers 355°, sous une pression de 12^{cm} de mercure, un liquide jaune et transparent qui se solidifie par refroidissement ; au-dessus de cette température, il distille encore d'autres produits généralement rouges et visqueux.

La masse solide résineuse passant à 355° prend d'elle-même, au bout d'un temps toujours assez long, la texture cristalline en devenant opaque.

Dissoute alors dans un mélange d'alcool absolu et de benzine, elle abandonne des cristaux incolores et brillants qui représentent une combinaison peu stable du carbure avec la benzine ; ils ne tardent pas à perdre leur transparence en s'effleurissant.

L'alcool et l'éther le dissolvent très difficilement et l'abandonnent en petits cristaux prismatiques qui conservent

leur limpidité. Le meilleur dissolvant paraît être un mélange de chloroforme et d'alcool absolu; il donne des cristaux assez volumineux.

Composition. — L'analyse des petits cristaux obtenus au moyen de la solution alcoolique a donné les résultats suivants :

I.	Matière employée.....	0,2745
	Acide carbonique.....	0,924
	Eau.....	0,2015
II.	Matière employée.....	0,2735
	Acide carbonique..... ...	0,92
	Eau..... ..	0,197

Ce qui fait en centièmes :

	I.	II.	$C^{33}H^{24}$.
C.....	91,79	91,7	92
H.....	8,15	8,03	8

La réaction du chlorure de benzyle en excès sur le benzylmésitylène dans les conditions indiquées est exprimée par la formule suivante :

$$C^6H^5CH^2Cl + C^6H^2(CH^3)^3CH^2C^6H^5 = (C^6H^5CH^2)^2C^6H(CH^3)^3 + HCl.$$

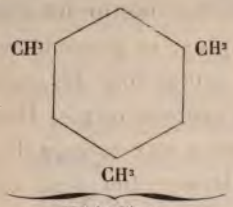
Le point de fusion de cet hydrocarbure est situé à 131°.

DEUXIÈME PARTIE.

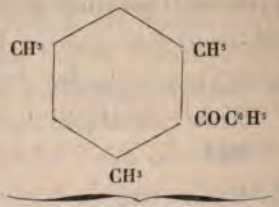
BENZOYLMÉSITYLÈNE, DIBENZOYLMÉSITYLÈNE, TRIBENZOYLMÉSITYLÈNE.

J'ai montré précédemment que le benzyle peut remplacer au moins en partie les hydrogènes aromatiques du noyau mésitylénique; on peut prévoir que le radical benzoyle pourra se substituer également aux mêmes hy-

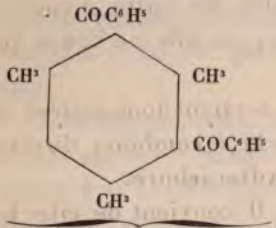
drogènes. Étant donnée la constitution du mésitylène, on aurait ainsi successivement trois composés acétoniques, le benzoylmésitylène, le dibenzoylmésitylène et le tribenzoylmésitylène.



Mésitylène.



Benzoylmésitylène.



Dibenzoylmésitylène.

Tribenzoylmésitylène.

J'ai réalisé la synthèse de ces trois acétones ; leur préparation et l'étude des principaux dérivés de la plus simple d'entre elles font l'objet de la deuxième Partie de ce travail.

CHAPITRE Ier.

BENZOYLMÉSITYLÈNE.

La distillation sèche des sels de chaux, de baryte ou de plomb a été pendant longtemps l'unique méthode connue et employée pour préparer des acétones simples ou mixtes, dans la série grasse ou dans la série aromatique. Ce procédé en a cependant limité nécessairement le nombre, bien qu'il semble au premier abord toujours applicable. En effet, la température à laquelle se fait la décomposi-

tion est souvent fort élevée et atteint quelquefois le rouge sombre : dans ces conditions, le rendement en acétone pure est toujours faible; elle est mélangée à de nombreux produits de décomposition, acétones étrangères, aldéhydes, hydrocarbures, que des distillations fractionnées multipliées séparent difficilement. De plus, ce procédé exige la préparation préalable des deux acides dont les radicaux concourent à la constitution de l'acétone mixte. Dans un grand nombre de cas, ces acides sont eux-mêmes des produits si précieux qu'on hésite à les sacrifier pour obtenir des acétones, par exemple lorsqu'ils dérivent du mésitylène ou d'hydrocarbures analogues. En outre, l'application de cette méthode est limitée, car elle ne donne pas d'acétones multiples.

Un grand nombre d'acétones seraient donc restées inconnues si l'on n'avait pas cherché à combiner directement les radicaux d'acides aux hydrocarbures.

Parmi les essais de ce genre, il convient de citer les méthodes dans lesquelles on fait agir soit les chlorures (1), soit des anhydrides d'acides monobasiques (2) sur des composés organo-métalliques. Mais aucune d'elles ne réunit à la fois le degré de généralité et de simplicité qu'on obtient de celle qui est fondée sur l'emploi du chlorure d'aluminium; et l'interprétation judicieuse qu'en ont donnée les savants auteurs eux-mêmes paraît expliquer le mécanisme des procédés mentionnés plus haut.

C'est ce dernier mode de préparation que nous avons employé pour réaliser la synthèse du *benzoylmésitylène* et de ses homologues, en faisant agir le chlorure de benzoyle sur le mésitylène en présence du chlorure d'aluminium.

Formation synthétique. — Dans un ballon parfaite-

(1) Pebal et Freund, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCI, p. 121.

(2) Satzeff, *Zeitsch. für Chem.*, p. 104; 1870.

ment sec j'introduis les composés qui doivent entrer en réaction, en adoptant les mêmes proportions que pour la préparation du benzylmésitylène : 120^{gr} de mésitylène et 20^{gr} de chlorure de benzoyle. La liqueur, devenue par ce mélange d'une belle couleur violette, est chauffée à 105° et le chlorure d'aluminium est ajouté par petites portions.

La réaction commence aussitôt et se manifeste par un dégagement abondant d'acide chlorhydrique dont les bulles, traversant le liquide, simulent une véritable ébullition; la température peut alors être abaissée vers 100° sans que la réaction devienne moins vive. On continue à ajouter le chlorure d'aluminium un peu à la fois jusque dans la proportion de 3^{gr} à 4^{gr} : passé cette quantité, une nouvelle addition ne semble plus avoir d'effet sensible et la fin de l'opération se trouve naturellement indiquée.

(Le chlorure d'aluminium doit être ajouté par petites portions; si l'on en met trop à la fois, il se forme au fond du ballon une espèce de boue brunâtre et le rendement n'est pas aussi bon.)

Le produit obtenu est traité ensuite par l'eau ordinaire. Sa coloration et son aspect subissent alors un changement complet : du noir foncé il tourne au jaune clair et devient translucide après avoir été absolument opaque. Il semble donc que, en cette circonstance, l'action de l'eau n'a pas simplement consisté à séparer le chlorure d'aluminium, mais qu'elle s'est encore portée sur le composé organique. Ce changement de coloration si manifeste correspond probablement à un changement d'état, suivant cette hypothèse de MM. Friedel et Crafts, qu'il se forme un composé organo-métallique intermédiaire entre les éléments composants et le résultat final de la réaction.

Le liquide jaune clair, plus léger que l'eau, est soumis à la distillation; le mésitylène employé en grand excès passe le premier, puis le thermomètre monte rapidement

et se fixe vers 320° où un produit épais légèrement jaunâtre distille presque à point fixe. Ce produit est le *benzoylmésitylène* qui s'est formé suivant les deux formules de réactions suivantes :

$$C^6H^3(CH^3)^3 + Al^2Cl^6 = C^6H^2(CH^3)^3Al^2Cl^5 + HCl,$$
$$C^6H^2(CH^3)^3Al^2Cl^5 + C^6H^5CH^2Cl = C^6H^2(CH^3)^3.CH^2C^6H^5 + Al^2Cl^6.$$

En opérant de la sorte le rendement est tout à fait théorique, mais la proportion de mésitylène employé est relativement considérable : et, quoiqu'il soit possible de recueillir par la distillation l'excès de cet hydrocarbure, il s'en perd toujours dans les diverses manipulations auxquelles il est soumis. Pour obtenir une certaine quantité d'acétone il faut, ou répéter un grand nombre de fois l'expérience précédente, ou bien employer beaucoup de mésitylène. Dans le premier cas, chaque opération nécessitant une faible perte de mésitylène, il faut naturellement tenir compte de la perte totale subie; dans le second, le moindre accident peut faire perdre à la fois une grande quantité de cet hydrocarbure, dont le prix est très élevé. Il fallait donc chercher à se rapprocher le plus possible des proportions théoriques ; c'est ce que j'ai tenté en faisant varier la température, et ce n'est qu'après de nombreux essais que je suis arrivé à un résultat très satisfaisant.

J'ai réussi à obtenir 90^{gr} d'acétone avec 60^{gr} de mésitylène et 60^{gr} de chlorure de benzoyle; la théorie indiquant 96 de rendement, la différence est presque insensible. Si la température ne dépasse pas 120°, on n'obtient pas de produit autre que l'acétone simple. Au delà de ce degré le rendement en acétone diminue, et les produits de substitution multiple apparaissent : c'est ce que j'ai pu vérifier en opérant à 145°.

Cependant il est aisé de supposer que, s'il est possible de préparer le benzoylmésitylène conformément à la théo-

rie, l'opération est toujours des plus délicates ; aussi ai-je employé les proportions suivantes dans la plupart de mes expériences : 120^{gr} de mésitylène et 60^{gr} de chlorure de benzoyle.

La réaction se fait à 118°.

Au bout de vingt-quatre heures on traite par l'eau et le produit est soumis à une première distillation. On obtient alors du mésitylène et du benzoylmésitylène, que la différence des points d'ébullition permet de séparer très nettement. Le produit principal de la réaction est d'abord généralement d'une couleur ambrée, mais une seule rectification suffit pour le rendre incolore et absolument pur.

Caractères généraux. — Ce composé, comme le benzylmésitylène, a présenté au plus haut degré le phénomène de la surfusion. A plusieurs reprises il a pu être placé dans des mélanges réfrigérants à — 27° et même à — 40° sans donner trace de cristallisation : il durcissait et prenait l'aspect de la corne transparente ; les dissolvants eux-mêmes le laissaient à l'état visqueux. Six semaines seulement après la première préparation, le liquide s'est pris en une masse cristalline qui a été de nouveau soumise aux dissolvants : ceux-ci ont alors abandonné des cristaux.

Ce produit, insoluble dans l'eau, se dissout aisément dans l'acétone ordinaire, l'acide acétique, le chloroforme, le pétrole, etc. Dans un mélange d'alcool et d'éther il se dépose bientôt en cristaux volumineux, incolores et transparents, possédant une odeur légèrement aromatique. Ce sont des prismes clinorhombiques modifiés par une facette sur le dièdre antérieur ; l'angle obtus = 138°5o′ et l'inclinaison $Pg_1 = 75°$. Leur saveur, d'abord presque agréable, ne tarde pas à devenir âcre et nauséabonde.

Ces cristaux parfaitement purs et desséchés au-dessus de l'acide sulfurique dans le vide, soumis à l'analyse, ont donné les résultats suivants :

	I.	II.
Matière employée	0,302	0,293
Acide carbonique . . .	0,945	0,918
Eau	0,210	0,204

Ce qui fait en centièmes :

			Calculé pour	
	I.	II.	$C^{16}H^{16}O$.	$C^{23}H^{20}O^2$.
C...	85,33	85,4	85,70	84,14
H...	7,70	7,4	7,14	6,09
O...	»	»	7,16	9,77

Le produit monosubstitué et le produit disubstitué ayant des compositions centésimales très rapprochées, il est nécessaire de prendre la densité de vapeur du nouveau composé, afin d'obtenir une certitude complète. Cette recherche a été faite par la méthode de V. Meyer en opérant dans la vapeur de soufre.

Les résultats des deux déterminations ont donné :

	I.	II.
P	$0^{gr},1055$	$0^{gr},0835$
H	$751^{mm},8$	$751^{mm},7$
t.	20°	20°
V	11^{cc}	$8^{cc},8$

En appliquant la formule

$$D = \frac{P\,(1 + 0,003665\,t)\,760}{V\,0,001293\,(H - h)},$$

on trouve

		Densité théorique pour	
I.	II.	$C^{16}H^{16}O$.	$C^{23}H^{10}O^2$.
8,2	8,17	7,75	11,3

Il résulte donc des analyses et de la densité de vapeur qu'un seul atome d'hydrogène a été remplacé par le ben-

zoyle dans l'opération qui vient d'être décrite; le nouveau corps ainsi obtenu est, d'après cela, le *benzoylmésitylène* ou le *phénylmésitylène carbonyle*

$$C^6H^5COC^6H^2(CH^3)^3.$$

Le mésitylène étant la triméthylbenzine symétrique, la substitution du benzoyle à un atome d'hydrogène ne peut donner naissance qu'à une seule acétone mixte, sans qu'il puisse exister d'isomérie.

Le point de fusion du benzoylmésitylène, déterminé dans des tubes capillaires, est à 35°,5.

Soumis à l'action de la chaleur, il bout sans décomposition sensible à la température de 318° à 320°.

Cette acétone donne des dérivés nitrés et sulfo-conjugués, parfaitement définis et cristallisés; j'ai constaté qu'elle ne donne pas de combinaison avec le bisulfite de sodium.

Action des alcalis. — L'acétone benzoylmésitylène est décomposée par la potasse fondue, même à un faible degré de chaleur; elle prend une belle coloration d'un rouge vif, qui s'éteint graduellement par l'augmentation de la température. Quand l'action décomposante est achevée, on distille avec un thermomètre plongé dans la vapeur; il passe une assez grande quantité de liquide que l'on recueille vers 160° à 165°; ce produit rectifié est du mésitylène pur, caractérisé suffisamment par son point d'ébullition et son odeur particulière.

Le résidu resté au fond du ballon est traité par l'eau et versé sur un filtre mouillé qui retient un peu de charbon imprégné d'acétone non attaquée. Le liquide qui a passé est brun : c'est du benzoate de potassium coloré par quelque matière résineuse; si on le traite par de l'acide sulfurique, cette impureté accompagne l'acide benzoïque, qui se sépare sous forme de boue jaunâtre. Ce précipité est lavé à l'eau froide, puis dissous dans l'eau bouillante; on

filtre ensuite et le liquide incolore qui passe abandonne des cristaux absolument purs.

L'acide benzoïque a été caractérisé par son point de fusion et par son sel d'argent.

$0^{gr},2895$ de sel d'argent calciné ont donné $0^{gr},136$ de résidu, ce qui fait en centièmes 46,9 au lieu de 47, correspondant au benzoate d'argent.

Le benzoylmésitylène a donc été décomposé par la potasse suivant l'équation

$$C^6H^5CO, C^6H^2(CH^3)^3 = C^6H^5COOK + C^6H^3(CH^3)^3.$$

Action de l'acide phosphorique. — L'anhydride phosphorique produit sur le benzoylmésitylène une action plus profonde que la potasse fondue; mais, malgré toutes les prévisions, le résultat principal demeure identique.

La molécule se scinde en deux parties et l'on ne recueille à la distillation que du mésitylène et de l'acide benzoïque. Le résidu assez volumineux du ballon, agité avec de l'éther, n'abandonne rien à l'évaporation; il ne renferme donc que des matières charbonneuses.

Dans un cas particulier, j'ai obtenu des traces d'un hydrocarbure se combinant à l'acide picrique, pouvant cristalliser et fondant à la température de 113° à 114°. Ce composé n'a pu être recueilli en quantité suffisante pour être analysé.

CHAPITRE II.

ALCOOL ET ÉTHERS DÉRIVÉS DU BENZOYLMÉSITYLÈNE.

Si l'on soumet à l'action de l'hydrogène naissant le benzoylmésitylène, on obtient, suivant que les moyens de réduction sont plus ou moins énergiques :

1° L'hydrocarbure benzylmésitylène et ses deux éléments générateurs, *mésitylène* et *toluène;*

2° L'alcool secondaire qui dérive immédiatement de l'acétone.

Il est évident que si l'on poussait l'hydrogénation jusqu'à sa dernière limite on arriverait à l'hydrocarbure saturé $C^{16}H^{34}$, que je n'ai pas cherché d'ailleurs à obtenir.

J'exposerai dans ce Chapitre : 1° l'action de l'acide iodhydrique sur le benzoylmésitylène; 2° la préparation de l'alcool secondaire et des corps qui en dérivent ainsi que leurs principales propriétés.

Action de l'acide iodhydrique sur le benzoylmésitylène. — L'hydrogénation du benzoylmésitylène par l'acide iodhydrique a été conduite de façon à obtenir l'hydrocarbure primitif, le *benzylmésitylène* dont cette acétone est le premier produit d'oxydation. J'ai donc introduit dans un tube 5^{gr} d'acétone, 1^{gr} de phosphore rouge et 28^{gr} d'acide iodhydrique (densité 1,50).

Le tube scellé a été chauffé à 160° et 180° pendant six heures. Après refroidissement, on remarque que l'acide iodhydrique est décoloré et que le phosphore a disparu; le contenu du tube se compose alors de deux couches liquides et l'on constate, à l'ouverture du tube, une forte pression due à l'hydrogène phosphoré formé pendant la réaction.

La couche huileuse supérieure se prend en une masse molle qui peut être recueillie et lavée sur un filtre mouillé; elle est imprégnée de liquides possédant l'odeur caractéristique du mésitylène; par distillation, j'ai pu en effet recueillir une petite quantité de cet hydrocarbure ainsi qu'un peu de toluène. Quand ces produits volatils ont disparu, il suffit d'ajouter au résidu incolore et visqueux un cristal de benzylmésitylène pour obtenir immédiatement une masse cristalline. Ce produit solide, dissous dans l'alcool et l'éther, abandonne des prismes qui entrent en fusion à 36° — 37°.

L'acide iodhydrique, employé dans les conditions indiquées, a donc donné l'hydrocarbure, le *benzylmésitylène*,

ainsi que ses produits de dédoublement, le mésitylène et le toluène.

La formule suivante permet de représenter cette action réductrice :

$$2\,C^6H^5COC^6H^2(CH^3)^3 + 10H = C^6H^5CH^2C^6H^2(CH^3)^3 + C^6H^5CH^3 + C^6H^3(CH^3)^3 + 2H^2O.$$

On voit qu'elle est en tout semblable à l'hydrogénation des autres acétones aromatiques analogues, la benzophénone, par exemple, qui fournit, dans les mêmes conditions, le *diphénylméthane* et, si l'hydrogénation est plus énergique, les générateurs du diphénylméthane, la *benzine* et le *toluène*.

Préparation du phénylmésitylène-carbinol. — L'hydrogénation du benzoylmésitylène en milieu alcalin donne lieu à la formation d'un alcool secondaire, qui prend naissance d'après l'équation

$$(CH^3)^3C^6H^2COC^6H^5 + H^2 = (CH^3)^3C^6H^2CHOHC^6H^5.$$

Je l'ai obtenu de la façon suivante :

30^{gr} d'acétone sont dissous dans 1^{lit} d'alcool ordinaire, étendu d'une quantité d'eau suffisante pour qu'il apparaisse un trouble persistant. Une légère addition d'alcool le dissipe aisément et rend la liqueur transparente.

On ajoute alors au mélange froid de l'amalgame de sodium par petites portions, et on laisse l'action de l'hydrogène naissant s'exercer sur l'acétone pendant plusieurs jours. En opérant ainsi, l'élévation de température est insensible et l'on évite la formation de produits colorés.

Au début de l'expérience, la fixation de l'hydrogène est complète et l'on ne constate aucun dégagement gazeux; mais bientôt des bulles viennent crever à la surface du liquide et l'hydrogène ne semble plus être retenu.

La réaction est presque terminée : il ne reste plus qu'à l'achever en chauffant le tout, une heure environ, au bain-

marie, après une dernière addition d'amalgame de sodium.

On sépare alors le mercure au moyen d'un entonnoir à robinet, et on neutralise la liqueur par de l'acide sulfurique, en évitant soigneusement une trop grande élévation de température.

Le sulfate de sodium se sépare très rapidement par cristallisation, et l'on peut décanter la partie liquide pour en retirer l'alcool ordinaire en distillant au bain-marie.

Le résidu de cette distillation, qui constitue l'alcool cherché mélangé à de l'eau, est agité avec de l'éther; cette solution éthérée, desséchée sur du carbonate de potassium, est soumise à la distillation.

Après évaporation complète de l'éther, le thermomètre monte très rapidement vers 330° et s'y fixe jusqu'à la fin de la distillation, sans qu'il y ait décomposition.

On recueille à cette température un liquide incolore, mobile sous l'action de la chaleur, mais qui se prend en masse visqueuse par refroidissement. Ce produit est d'une consistance assez épaisse pour rester attaché sans couler au fond d'un verre retourné.

De même que le *benzylmésitylène* et le *benzoylmésitylène*, ce composé présente, au plus haut point, le phénomène de la surfusion.

Sa consistance visqueuse oppose en outre une grande résistance à la cristallisation, même provoquée par l'addition d'un cristal de même nature et par l'influence de températures très basses. Cet état visqueux a duré huit mois, et, après la formation du premier cristal, plusieurs mois se sont encore passés avant que la masse entière ait pris la forme cristalline.

Les cristaux qui constituent cette masse sont allongés et de forme prismatique; insolubles dans l'eau, ils sont facilement dissous par l'alcool, l'éther, l'acide acétique, l'acétone, le chloroforme, etc.

Ces divers dissolvants ne l'abandonnent dans aucun cas sous la forme cristalline; il est toujours liquide et visqueux, ne cristallisant qu'à la longue.

L'analyse de ce produit, desséché dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, a donné les résultats suivants :

I.	Matière employée.....	0,386
	Acide carbonique.....	1,203
	Eau.....	0,29
II.	Matière employée.....	0,3895
	Acide carbonique.....	1,21
	Eau.....	0,289

Ce qui donne en centièmes :

	I.	II.	$C^{16}H^{14}O$.
C.....	84,9	84,7	84,9
H.....	8,3	8,2	7,9
O.....	»	»	7,2

L'hydrogénation de l'acétone en milieu alcalin a donc donné un alcool secondaire correspondant, le *phénylmésitylène-carbinol*.

Le point de fusion pris sur des cristaux détachés de la masse solide est à 34°.

En opérant dans les conditions précédemment décrites, on n'obtient que ce seul produit.

La réduction dans un milieu acide par le zinc et l'acide chlorhydrique ne donne également lieu qu'à la formation d'alcool, mais dans ce cas il est le plus souvent mélangé à des produits colorés qui diminuent le rendement.

J'ai caractérisé nettement la fonction *alcool* de ce produit en préparant un certain nombre d'éthers, et je me suis assuré que cet alcool était *secondaire* en revenant à l'acétone, dont il dérive par une oxydation ménagée.

Pour faire cette expérience, on traite à chaud 5^{gr} d'alcool par le mélange suivant :

	gr
Bichromate de potassium.....	2,15
Acide sulfurique.....	6
Eau.....	12

Lorsque la liqueur a pris la teinte verte, on recueille la partie huileuse qui surnage et on la distille après l'avoir desséchée.

Vers 325°, il passe un liquide incolore, mélange de l'acétone formée et de l'alcool secondaire qui a échappé à l'oxydation.

Il serait assez difficile d'isoler complètement l'acétone, et je me suis contenté d'en reconnaître la présence en ajoutant un petit cristal dans le mélange; au bout de quelques mois, la liqueur est remplie de cristaux de *benzoylmésitylène* que l'on reconnaît à leur forme et par le point de fusion.

Le *phénylmésitylène-carbinol* ne perd pas d'eau par l'action de la chaleur, quand il est seul, et peut par conséquent distiller sans décomposition.

Soumis à d'autres influences, il subit cependant assez facilement la déshydratation par perte d'une molécule d'eau.

Comme il est constitué par deux noyaux aromatiques réunis par un groupe CHOH, la déshydratation s'accomplit aux dépens de ce dernier, sans que les parties aromatiques viennent céder de l'hydrogène; en sorte que, en présence des déshydratants, il donnera son éther *ordinaire* aux dépens de deux molécules; en présence des acides, il donnera naissance à des éthers simples ou composés.

Ce sont ces différents éthers dont je vais décrire le mode de formation et les principales propriétés.

Éther ordinaire ou proprement dit du phénylmésitylène-carbinol. — Cet éther résulte de la condensation en une seule de deux molécules d'alcool secondaire avec éli-

mination d'eau suivant l'équation

$$2C^{16}H^{18}O = C^{32}H^{34}O + H^2O.$$

On l'obtient en faisant bouillir l'alcool secondaire avec un mélange fait à poids égaux d'acide sulfurique et d'eau.

L'ébullition est prolongée jusqu'au moment où le liquide visqueux qui constitue l'alcool se transforme en une sorte de résine incolore devenant dure et cassante par refroidissement.

D'après cela, on peut facilement se rendre compte de la fin de l'opération en prenant de temps en temps une petite quantité de cette résine à l'extrémité d'un agitateur.

On l'obtient immédiatement à l'état de pureté absolue.

Ce produit est peu soluble dans l'alcool, plus soluble dans l'éther et l'acétone, encore plus soluble dans le pétrole léger ou le chloroforme. Tous ces dissolvants l'abandonnent sous forme de cristaux incolores et brillants dont le point de fusion est situé à 137°.

D'après son mode de formation, sa constitution peut être ainsi représentée :

$$(CH^3)^3C^6H^2 - CH - C^6H^5$$
$$\diagdown\!\!\diagup O$$
$$(CH^3)^3C^6H^2 - CH - C^6H^5.$$

Les cristaux pulvérisés et bien desséchés ont donné à l'analyse les résultats suivants :

I.	Matière employée.....	0,3905
	Acide carbonique.....	1,266
	Eau.....	0,2755
II.	Matière employée.....	0,371
	Acide carbonique.....	1,1955
	Eau.....	0,27
III.	Matière employée.....	0,315
	Acide carbonique.....	1,0215
	Eau.....	0,229

Ce qui fait en centièmes :

	I.	II.	III.	$C^{24}H^{24}O$.
C.....	88,4	87,87	88,15	88,5
H.....	7,8	8,08	8,07	7,8
O.....	»	»	»	3,7

Éther mixte éthylique. — La facilité avec laquelle le phénylmésitylène-carbinol peut être déshydraté permet de le combiner directement aux autres alcools avec élimination d'eau, de façon à former immédiatement des éthers mixtes.

Nous citerons comme exemple sa combinaison avec l'alcool éthylique, réalisée de la façon suivante : 10^{gr} de phénylmésitylène-carbinol sont dissous dans 100^{gr} d'alcool absolu, et l'on ajoute 15^{cc} d'acide sulfurique par petites quantités. Chaque fois le liquide devient d'un rouge vif en s'échauffant; mais il perd immédiatement cette couleur et recouvre sa transparence. Après addition totale de l'acide sulfurique, on fait bouillir pendant quelques minutes, puis on traite par l'eau ; le mélange devient trouble et se remplit de gouttes huileuses qu'on rassemble avec de l'éther ordinaire. Celui-ci est recueilli, lavé à la potasse et à l'eau pour être débarrassé de l'excès d'alcali, puis évaporé.

Le résidu est une masse sirupeuse qui se prend assez rapidement en masse cristalline. Celle-ci est exposée sur des feuilles de papier brouillard et séparée ainsi de l'huile qui l'imprègne. Finalement, on la dissout dans de l'alcool ordinaire, et l'on obtient bientôt une belle cristallisation d'éther mixte sous forme de prismes incolores et transparents facilement solubles dans l'éther, la benzine, le chloroforme, etc.; leur point de fusion est situé à 32°.

Composition. — L'analyse des cristaux desséchés dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique a donné les résultats suivants :

I.	Matière employée.....	0,291
	Acide carbonique.....	0,906
	Eau.....	0,227
II.	Matière employée.....	0,289
	Acide carbonique.....	0,897
	Eau.....	0,2305

Ce qui fait en centièmes :

	I.	II.	$C^{19}H^{22}O$.
C.....	84,9	84,6	85
H.....	8,66	8,8	8,6
O.....	»	»	6,4

Cet éther mixte a pris naissance en vertu de l'équation

$$C^6H^5CHOHC^6H^2(CH^3)^3 + C^2H^5OH = C^6H^5 - CH(O - C^2H^5) - C^6H^2(CH^3)^3 + H^2O$$

Éther acétique. — Cet éther se prépare en combinant directement l'alcool à l'anhydride acétique, d'après la réaction

$$C^4H^6O^3 + 2C^6H^5CHOHC^6H^2(CH^3)^3 = H^2O + 2C^{18}H^{20}O^2.$$

L'opération se fait en dissolvant l'alcool dans un excès d'anhydride acétique et en maintenant le mélange sept à huit heures dans un matras scellé.

Le produit de la réaction est traité par l'eau, afin de décomposer l'anhydride, puis l'acide acétique est neutralisé à chaud par du carbonate de soude ajouté peu à peu. L'éther se rassemble et monte à la surface sous l'aspect d'une huile épaisse et incolore se solidifiant par refroidissement; une seule cristallisation dans l'alcool ordinaire suffit pour l'obtenir complètement pur.

Abandonné à une évaporation lente dans l'alcool ab-

solu, il se présente sous forme de prismes volumineux d'une transparence parfaite, fusibles à 52°.

Cette substance a donné à l'analyse les chiffres suivants qui correspondent à la composition de l'éther acétique du phénylmésitylène-carbinol.

I.	Matière employée.....	0,319
	Acide carbonique.....	0,94
	Eau.....	0,215
II.	Matière employée.....	0,32
	Acide carbonique.....	0,942
	Eau.....	0,219

Ce qui fait en centièmes :

	I.	II.	$C^{11}H^{20}O^2$.
C.....	80,35	80,3	80,59
H.....	7,48	7,6	7,46
O.....	»	»	11,95

Cet éther présente une stabilité assez grande en présence des alcalis et a pu être maintenu huit heures à 100° avec de l'eau de baryte en tube scellé sans se saponifier. Il faut porter la température à 140° pour trouver de l'acétate de baryum, que l'on reconnaît par les procédés ordinaires.

Éther benzoïque. — La préparation de cet éther se fait sous l'influence de la chaleur par simple mélange des éléments sans le secours d'un déshydratant; la réaction est la suivante :

$$C^6H^5CO\,OH + C^6H^5CHOH\,C^6H^2(CH^3)^3 = C^{23}H^{22}O^2 + H^2O.$$

On peut mettre dans un ballon l'alcool avec un excès d'acide benzoïque; quand la température est arrivée à 200° environ, la réaction commence et se manifeste par un dégagement de vapeur d'eau qui, se condensant sur les parois du ballon, retombe dans la masse en fusion en produisant un crépitement caractéristique. Aussi, pour obtenir une transformation plus complète, vaut-il mieux opérer dans

une capsule où la vapeur d'eau est entraînée au fur et à mesure qu'elle se produit.

Quand la masse liquide n'est plus traversée par des bulles gazeuses et se trouve en fusion tranquille, on arrête l'action du feu. Il ne reste plus qu'à séparer l'éther formé de l'excès d'acide benzoïque en faisant bouillir la masse pulvérisée avec de la potasse étendue. L'éther n'est pas décomposé dans ces conditions et se rassemble sous forme d'une résine solide légèrement colorée en jaune.

Cette résine, dissoute dans l'alcool, abandonne immédiatement des cristaux ; on les obtient tout à fait incolores et parfaitement purs par une deuxième cristallisation.

Cet éther est soluble dans l'acétone, le chloroforme, le pétrole léger, l'éther ordinaire, etc...

Son point de fusion est situé à 94°.

Il n'est pas saponifié par la potasse aqueuse à la température de 100° ; mais il se décompose complètement lorsqu'on le chauffe à reflux avec de la potasse alcoolique. On recueille dans ce cas du benzoate de potasse cristallisé, dans lequel nous avons reconnu l'acide benzoïque par son point de fusion et l'analyse de son sel d'argent.

Composition. — Les cristaux déposés de la solution alcoolique, desséchés, ont donné à l'analyse les résultats suivants :

I.	Matière employée.....	0,295
	Acide carbonique.....	0,902
	Eau.....	0,193
II.	Matière employée.....	0,297
	Acide carbonique.....	0,906
	Eau.....	0,1915

Ce qui fait en centièmes :

	I.	II.	$C^{23}H^{22}O^{2}$.
C.....	83,3	83,2	83,3
H.....	7,2	7,16	6,6
O.....	»	»	9,8

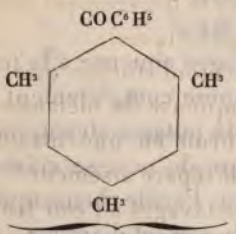
CHAPITRE III.

ACIDES DÉRIVÉS DU BENZOYLMÉSITYLÈNE.

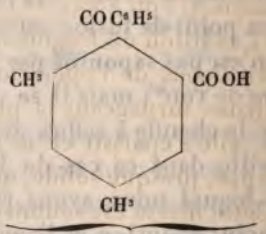
L'oxydation ménagée du *benzoylmésitylène* par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique donne naissance à deux produits principaux, les acides *ortho* et *parabenzoylmésitylèniques,* qui se forment simultanément suivant la réaction

$$C^6H^5COC^6H^2(CH^3)^3 + 3O = C^6H^5COC^6H^2(CH^3)^2COOH + H^2O.$$

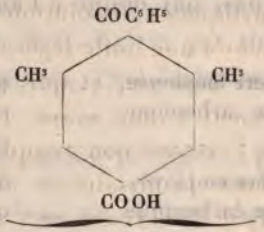
La constitution de l'acétone ne permet pas de prévoir d'autre composé isomère.



Benzoylmésitylène.



Acide orthobenzoylmésitylénique.



Acide parabenzoylmésitylénique.

Ils sont accompagnés de produits tels que les acides *benzoyluvitiques* provenant d'une oxydation plus complète et de produits secondaires, acide carbonique, acide acétique, acide benzoïque.

Pour réaliser cette oxydation, on emploie les proportions de bichromate et d'acétone indiquées par la formule de réaction, soit :

Benzoylmésitylène.....	10^{gr}
Bichromate de potassium...	13^{gr}
Acide sulfurique ordinaire..	15^{cc}
Eau.....	70^{gr}

Ce mélange, placé dans un ballon surmonté d'un long tube, est soumis à une chaleur modérée jusqu'à ce que la liqueur, primitivement rouge, soit devenue complètement verte. Cette transformation, qui est achevée au bout de trente heures environ, se fait graduellement et sans projections, si l'on a soin de favoriser le dégagement de vapeur par l'addition de fragments de porcelaine.

Au début de l'opération, l'acétone forme une couche huileuse surnageant la partie aqueuse du mélange; peu à peu, elle s'épaissit et se transforme en une masse verte, pâteuse, presque solide, que l'on sépare aisément.

Cette masse est soumise à des lavages à l'eau froide qui la débarrassent en grande partie de la solution chromique dont elle est imprégnée; on la traite ensuite à chaud par de la potasse caustique en dissolution.

Il se sépare bientôt une huile légère qui monte à la surface de la liqueur aqueuse, et qui, par refroidissement, se prend rapidement en une masse cristalline facile à recueillir : c'est de l'acétone non attaquée.

Après avoir filtré la dissolution alcaline pour la débarrasser de l'oxyde de chrome, on y ajoute de l'acide sulfurique en excès; il se forme immédiatement un précipité d'un blanc jaunâtre, épais, qui se rassemble bientôt sous forme de grumeaux pâteux.

Ce précipité, presque insoluble dans l'eau, même bouillante, se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, l'acide acétique, etc..., mais ces

dissolvants n'abandonnent au bout d'un certain temps qu'une masse épaisse sans apparence cristalline.

Sans faire de nouvelles tentatives pour arriver à des composés cristallisés, j'ai cherché la nature du produit principal de l'oxydation afin de trouver plus aisément un moyen pratique de l'isoler. Dans ce but, j'ai combiné cette résine à l'oxyde d'argent dans certaines conditions; les analyses des sels d'argent ainsi obtenus ont été comparées à celles qu'auraient données les produits prévus par la théorie.

J'ai procédé de la façon suivante : deux échantillons sont prélevés sur la masse brute et saturés séparément par la potasse. Le premier, traité par le nitrate d'argent, donne un précipité blanc peu soluble dans l'eau froide, qui, lavé, desséché et calciné, a donné ce résultat :

Premier échantillon.

Sel d'argent employé....	0,421
Argent.....	0,1335

Ce qui correspond en centièmes à 31,7 d'argent.

Deuxième échantillon.

Ce deuxième échantillon est traité également par le nitrate d'argent, mais en faisant une précipitation fractionnée ; les sels d'argent sont analysés :

Deuxième échantillon (premier fractionnement).

Sel d'argent employé....	0,453
Argent.....	0,135

Ce qui correspond en centièmes à 29,8 d'argent.

Deuxième échantillon (deuxième fractionnement).

Sel d'argent employé....	0,5235
Argent.....	0,17

Ce qui correspond en centièmes à 32,4.

Pour interpréter ces résultats, admettons d'abord que l'oxydation ait été assez énergique pour séparer les deux parties constituantes du *benzoylmésitylène* et les oxyder isolément.

Les acides qui en résulteraient, combinés à l'oxyde d'argent et analysés, donneraient en centièmes :

Acide benzoïque...	47	d'argent
Acide mésitylénique.	42	»
Acide uvitique.....	54	»
Acide trimésique...	61	»

Supposons, d'autre part, que l'acétone n'ait pas été décomposée et que l'oxydation ait porté simplement sur les groupes CH^3 du noyau mésitylénique; l'analyse des sels d'argent des acides ainsi formés aurait donné en centièmes :

Acide benzoylmésitylénique..	29,9	d'argent
Acide benzoyluvitique.....	43,3	»
Acide benzoyltrimésique.....	51	»

L'analyse du premier échantillon (31,7 d'argent) indique que le produit principal de l'oxydation paraît être l'acide benzoylmésitylénique.

L'analyse du deuxième échantillon (premier fractionnement : 29,8 d'argent) nous prouve que c'est effectivement cet acide qui s'est formé.

L'analyse du deuxième échantillon (deuxième fractionnement: 32,4 d'argent) montre que cet acide est mélangé à d'autres, dont les sels d'argent sont plus riches; ces derniers, comme j'ai pu le reconnaître, sont les acides *benzoyluvitique* et de l'acide *benzoïque*.

Par une suite de déductions théoriques suivies d'expériences, nous sommes arrivé à connaître la nature du produit qui domine dans la résine brute, l'acide *benzoylmésitylénique;* mais à la formule brute $C^{16}H^{14}O^3$ de cet

acide correspondent deux isomères; nous allons montrer que ces deux composés se sont effectivement formés; nous indiquerons également le moyen de les reconnaître et de les séparer respectivement.

Séparation de l'acide α-benzoylmésitylénique. — J'ai fait observer précédemment que les dissolvants abandonnent le mélange d'acide sous forme pâteuse : la séparation au moyen de cristallisations n'est donc pas possible, mais on arrive à isoler complètement l'un de ces acides en se fondant sur la différence de solubilité de leurs sels.

Après de nombreux essais, j'ai reconnu que le sel de magnésium de l'un d'eux est soluble dans l'eau chaude, presque insoluble à froid ; les sels de magnésium des autres acides sont très solubles à chaud et à froid dans le même dissolvant et, de plus, leur présence augmente la solubilité du premier dans une liqueur chaude.

D'après cela, on fait bouillir le produit brut avec de l'eau et l'on ajoute peu à peu de l'hydrocarbonate de magnésium jusqu'à disparition complète de la substance résineuse. On filtre ensuite à chaud, et par refroidissement on voit se former une belle cristallisation en paillettes blanches et brillantes. Ces paillettes représentent le sel de magnésium de l'un des acides benzoylmésitylèniques que je désignerai momentanément par la lettre α.

La liqueur dans laquelle baignent ces cristaux, abandonnée à l'évaporation lente ou concentrée au bain-marie, ne donne plus rien ; elle se transforme finalement en un sirop épais qui constitue les sels de magnésium 1° du second acide benzoylmésitylénique que je désigne provisoirement par la lettre β; 2° des produits secondaires qui l'accompagnent, acide benzoïque et acides bibasiques, ces derniers en faible quantité.

Séparation de l'acide β-benzoylmésitylénique. — On traite par l'acide sulfurique étendu ce sel de magnésium complexe; le mélange des acides est ainsi mis en

liberté sous forme d'une résine blanche et molle qui, par refroidissement, devient tout à fait dure et cassante. Cette substance, réduite en poudre fine, est lavée un grand nombre de fois à l'eau bouillante : opération qui la débarrasse complètement de l'acide benzoïque, en entraînant toutefois une certaine quantité des acides bibasiques. Le résidu, séché à 100°, est traité alors par de la benzine bouillante qui dissout facilement l'acide β et laisse les acides bibasiques. Par refroidissement, la benzine abandonne de fines aiguilles blanches qui constituent l'acide β.

Ce dernier est beaucoup moins soluble dans l'alcool que les acides bibasiques ; dans le cas où quelque trace de ces acides aurait été entraînée par la benzine, on peut l'en débarrasser complètement par une ou deux cristallisations dans l'alcool. Les acides bibasiques restent dans l'eau mère et ne s'en précipitent que sous forme de poudre blanche amorphe.

PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE α-BENZOYLMÉSITYLÉNIQUE.

Le sel de magnésium α, qui se dissout peu dans l'eau bouillante quand il est séparé du sel β, est, au contraire, très soluble dans l'eau alcoolisée et peut être purifié entièrement par cristallisation au moyen de ce réactif, qui l'abandonne en petites écailles nacrées.

Ces cristaux, essorés, sont mis en suspension dans l'eau et traités par l'acide sulfurique, qui met en liberté l'acide α sous forme de grumeaux blancs. Il suffit de les recueillir par filtration, de les laver à l'eau froide et de les dissoudre dans l'alcool pour obtenir bientôt une belle cristallisation.

Ces cristaux, desséchés, ont donné à l'analyse les résultats suivants, qui correspondent à la composition de l'acide *benzoylmésitylénique* :

I.	Matière employée.....	0,243
	Acide carbonique.....	0,670
	Eau.....	0,130
II.	Matière employée.....	0,3275
	Acide carbonique.....	0,9045
	Eau.....	0,1715

Ce qui fait en centièmes :

	I.	II.	$C^{16}H^{14}O^{3}$.
C.....	75,2	75,3	75,5
H.....	5,9	5,8	5,5
O.....	»	»	19

Très soluble dans l'éther, le chloroforme, l'acétone, l'acide acétique, etc., il est insoluble dans l'eau froide; mais l'eau bouillante le dissout assez pour colorer en rouge le papier bleu de tournesol et l'abandonner par refroidissement sous forme d'aiguilles très fines.

Son point de fusion, déterminé dans des tubes capillaires, est situé à 160°. Chauffé au delà de cette température, il entre en ébullition, mais finit par noircir et se décomposer.

L'acide α-benzoylmésitylénique se combine facilement aux bases pour former des sels, dont plusieurs sont bien cristallisés.

α-benzoylmésitylénate de potassium $C^{16}H^{13}O^{3}K$. — Il a été obtenu en saturant exactement par la potasse de l'acide mis en suspension dans l'eau chaude. La liqueur ainsi obtenue ne donne pas de cristaux; par évaporation, elle abandonne le sel de potassium sous forme de concrétions blanches, mamelonnées, à texture soyeuse, non déliquescentes.

Le sel de sodium, préparé dans les mêmes conditions, se présente sous le même aspect.

Le sel de lithium a été préparé par saturation de l'acide

au moyen de carbonate de lithium; il se présente sous forme de petits cristaux nettement définis.

α-benzoylmésitylénate d'ammonium $C^{16}H^{13}O^3AzH^4$. — Il se prépare en saturant l'acide mis en suspension dans l'eau par une solution ammoniacale; la liqueur abandonne par évaporation des petits cristaux en feuillets minces et brillants; ces cristaux s'effleurissent facilement en perdant de l'ammoniaque, lorsqu'on les place sous une cloche en présence d'acide sulfurique, ou spontanément lorsqu'on les abandonne à eux-mêmes pendant un certain temps. Leur dissolution s'altère également par l'ébullition et se trouble par suite de la mise en liberté de l'acide.

α-benzoylmésitylénate d'argent $C^{16}H^{13}O^3Ag$. — Il prend naissance lorsqu'on traite une solution de sel d'ammonium aussi neutre que possible par du nitrate d'argent; on obtient ainsi un précipité blanc cailleboté comme le chlorure d'argent, assez peu altérable à la lumière.

Il est insoluble dans l'eau froide et très peu soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par refroidissement sous forme de petites aiguilles incolores.

L'analyse du sel d'argent bien desséché m'a servi à déterminer la basicité de l'acide *benzoylmésitylénique α*.

Sel d'argent employé.....	0,513
Argent.....	0,152

Ce qui correspond en centièmes à 29,6; la théorie pour $C^{16}H^{13}O^3Ag$ exige 29,9.

α-benzoylmésitylénate de baryum

$$(C^{16}H^{13}O^3)^2Ba + 2H^2O.$$

Il a été préparé par double décomposition en traitant un sel alcalin en dissolution par du chlorure de baryum.

En opérant à froid, on obtient un précipité amorphe, blanc, qui, par ébullition, se transforme en petits cristaux. Pour en avoir de plus volumineux, il suffit de faire le mé-

lange à chaud et avec des solutions salines très étendues ; le sel cristallise alors par refroidissement en longues aiguilles.

Il est très peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante et à peu près insoluble dans l'alcool.

Chauffé à 120°, il perd 2^{mol} d'eau.

L'analyse du sel de baryum anhydre m'a donné les résultats suivants :

	I.	II.
Matière employée.....	0,598	1,509
Sulfate de baryum....	0,2155	0,547

Ce qui correspond en centièmes à :

I.	II.
36,1	36,2

La formule $(C^{16}H^{13}O^3)^2Ba + 2H^2O$ donnerait 36,2 de sulfate de baryum.

La basicité de l'acide benzoylmésitylénique α se trouve déterminée une deuxième fois par ces analyses.

α-benzoylmésitylénate de calcium $(C^{16}H^{13}O^3)^2Ca$. — Ce sel s'obtient comme le précédent par double décomposition. On mélange des solutions de sel alcalin et de sel de calcium ; à froid, elles donnent un précipité blanc amorphe, mais, en les employant chaudes et très étendues, on obtient de longs filaments blancs qui, recueillis et desséchés, sont brillants comme de la soie. Ce sel est un peu plus soluble que le précédent dans l'eau ; il est facilement soluble dans l'alcool, qui l'abandonne sous forme de petites aiguilles.

α-benzoylmésitylénate de strontium $(C^{16}H^{13}O^3)^2St$. — Analogue aux précédents, très peu soluble dans l'eau qui l'abandonne sous forme d'aiguilles blanches, se réunissant en barbe de plume.

α-benzoylmésitylénate de magnésium

$(C^{16}H^{13}O^3)^2Mg + 6H^2O$.

Le mode de préparation et les propriétés principales de ce sel ont été décrits à propos de la séparation des acides α et β.

Il est presque insoluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante et surtout dans l'alcool. Son rôle important dans la séparation des acides benzoylmésitylé-niques m'a engagé à en faire l'analyse complète.

Ce sel renferme beaucoup d'eau de cristallisation qu'il retient à la température ordinaire sans s'effleurir. Chauffé, il devient opaque et perd peu à peu cette eau qu'il n'abandonne complètement qu'à la température de 180°.

Matière employée.....	$2^{gr},3885$
Eau perdue.....	0,4

Le magnésium a été dosé sous forme de sulfate :

Matière employée.....	1,988
Sulfate de magnésium.....	0,447

Ce qui fait en centièmes :

Eau.....	16,7
Magnésium.....	4,49

La formule $(C^{16}H^{13}O^3)^2Mg + 6H^2O$ exigerait 16,9 d'eau et 4,5 de magnésium.

α-benzoylmésitylénate de cuivre. — On l'obtient en traitant un benzoylmésitylénate alcalin par le sulfate de cuivre; il se précipite sous forme d'une poudre bleuâtre qui se transforme bientôt en cristaux microscopiques d'une couleur bleue plus vive; il est très peu soluble dans l'eau à chaud ou à froid; l'alcool le dissout en petite quantité.

α-benzoylmésitylénate de cobalt $(C^{16}H^{13}O^3)^2Co$. — Il prend naissance en traitant à froid un benzoylmésitylé-nate alcalin par une solution de nitrate de cobalt. Le précipité, d'abord volumineux et violacé, se transforme rapidement en petites paillettes roses, couleur fleur de pêcher.

Ce sel, un peu soluble dans l'eau, l'est beaucoup plus

dans l'alcool qui l'abandonne sous forme de jolis filaments soyeux. Ces cristaux renferment de l'eau qu'ils perdent si on les chauffe; en même temps ils changent de couleur et deviennent bleus. Étant de nouveau hydratés, ils reprennent leur nuance primitive.

Le sel de fer est amorphe, rouge comme le sesquioxyde hydraté, très peu soluble dans l'eau.

Le sel de plomb est amorphe également, blanc, très peu soluble dans l'eau à chaud et à froid.

PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE β-BENZOYLMÉSITYLÉNIQUE.

Par la méthode précédemment décrite, la dissolution alcoolique abandonne l'acide β-benzoylmésitylénique sous forme de cristaux incolores et transparents.

Ces cristaux s'effleurissent très rapidement et deviennent complètement opaques après quelque temps d'exposition à l'air. Cette particularité physique distingue immédiatement cet acide de son isomère, dont les cristaux conservent toujours leur transparence.

Cet acide est insoluble dans l'eau froide et peu soluble dans l'eau bouillante, à laquelle il communique cependant une réaction légèrement acide au tournesol.

Le chloroforme, l'éther, l'acétone, la benzine le dissolvent facilement et l'abandonnent cristallisé.

Il fond à 185° et peut subir une température assez élevée sans se décomposer sensiblement.

Composition. — L'analyse des cristaux effleuris et desséchés à 100° nous a donné les résultats suivants :

I.	Matière employée.....	0,3315
	Acide carbonique.....	0,92
	Eau.....	0,173
II.	Matière employée.....	0,335
	Acide carbonique.....	0,9195
	Eau.....	0,1685

Ce qui fait en centièmes :

	I.	II.	$C^{16}H^{14}O^3$.
C.....	75,6	74,8	75,5
H.....	5,8	5,6	5,5
O.....	»	»	19

Cet acide se combine facilement aux bases pour donner des sels qui généralement ont peu de tendance à la cristallisation ; le plus grand nombre constitue des poudres amorphes ou se présente sous forme de masses gommeuses.

β-benzoylmésitylénate de potassium $C^{16}H^{13}O^3K$. — Il se prépare en saturant l'acide par une solution de potasse ; par évaporation il ne donne pas d'abord de cristaux bien distincts ; cependant le résidu gommeux qui constitue le sel de potassium présente, au bout d'un certain temps, des centres de cristallisation d'où partent des aiguilles blanches, d'apparence soyeuse, qui s'accolent les unes aux autres.

β-benzoylmésitylénate d'ammonium $C^{16}H^{13}O^3AzH^4$. — Il s'obtient de même en saturant l'acide par une solution ammoniacale ; par évaporation il se forme une masse cristalline, incolore et transparente, qui s'effleurit peu à peu en perdant de l'ammoniaque ; en la chauffant légèrement, on ne retrouve plus que l'acide lui-même.

β-benzoylmésitylénate d'argent $C^{16}H^{13}O^3Ag$. — Il s'obtient par double décomposition en traitant par le nitrate d'argent une solution d'acide exactement saturé par l'ammoniaque ; il se forme un précipité blanc volumineux assez peu altérable à la lumière ; si l'on opère avec des liqueurs tièdes, le précipité se dépose en poussière cristalline.

Il est très peu soluble dans l'eau froide ; l'eau bouillante le dissout en petite quantité et l'abandonne sous forme de fines aiguilles incolores.

dans l'alcool qui l'abandonne sous forme de jolis filaments soyeux. Ces cristaux renferment de l'eau qu'ils perdent si on les chauffe; en même temps ils changent de couleur et deviennent bleus. Étant de nouveau hydratés, ils reprennent leur nuance primitive.

Le sel de fer est amorphe, rouge comme le sesquioxyde hydraté, très peu soluble dans l'eau.

Le sel de plomb est amorphe également, blanc, très peu soluble dans l'eau à chaud et à froid.

PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE β-BENZOYLMÉSITYLÉNIQUE.

Par la méthode précédemment décrite, la dissolution alcoolique abandonne l'acide β-benzoylmésitylénique sous forme de cristaux incolores et transparents.

Ces cristaux s'effleurissent très rapidement et deviennent complètement opaques après quelque temps d'exposition à l'air. Cette particularité physique distingue immédiatement cet acide de son isomère, dont les cristaux conservent toujours leur transparence.

Cet acide est insoluble dans l'eau froide et peu soluble dans l'eau bouillante, à laquelle il communique cependant une réaction légèrement acide au tournesol.

Le chloroforme, l'éther, l'acétone, la benzine le dissolvent facilement et l'abandonnent cristallisé.

Il fond à 185° et peut subir une température assez élevée sans se décomposer sensiblement.

Composition. — L'analyse des cristaux effleuris et desséchés à 100° nous a donné les résultats suivants :

I.	Matière employée.....	0,3315
	Acide carbonique.....	0,92
	Eau.....	0,173
II.	Matière employée.....	0,335
	Acide carbonique.....	0,9195
	Eau.....	0,1685

Ce qui fait en centièmes :

	I.	II.	$C^{16}H^{14}O^3$.
C.....	75,6	74,8	75,5
H.....	5,8	5,6	5,5
O.....	»	»	19

Cet acide se combine facilement aux bases pour donner des sels qui généralement ont peu de tendance à la cristallisation ; le plus grand nombre constitue des poudres amorphes ou se présente sous forme de masses gommeuses.

β-benzoylmésitylénate de potassium $C^{16}H^{13}O^3K$. — Il se prépare en saturant l'acide par une solution de potasse ; par évaporation il ne donne pas d'abord de cristaux bien distincts ; cependant le résidu gommeux qui constitue le sel de potassium présente, au bout d'un certain temps, des centres de cristallisation d'où partent des aiguilles blanches, d'apparence soyeuse, qui s'accolent les unes aux autres.

β-benzoylmésitylénate d'ammonium $C^{16}H^{13}O^3AzH^4$. — Il s'obtient de même en saturant l'acide par une solution ammoniacale ; par évaporation il se forme une masse cristalline, incolore et transparente, qui s'effleurit peu à peu en perdant de l'ammoniaque ; en la chauffant légèrement, on ne retrouve plus que l'acide lui-même.

β-benzoylmésitylénate d'argent $C^{16}H^{13}O^3Ag$. — Il s'obtient par double décomposition en traitant par le nitrate d'argent une solution d'acide exactement saturé par l'ammoniaque ; il se forme un précipité blanc volumineux assez peu altérable à la lumière ; si l'on opère avec des liqueurs tièdes, le précipité se dépose en poussière cristalline.

Il est très peu soluble dans l'eau froide ; l'eau bouillante le dissout en petite quantité et l'abandonne sous forme de fines aiguilles incolores.

dans l'alcool qui l'abandonne sous forme de jolis filaments soyeux. Ces cristaux renferment de l'eau qu'ils perdent si on les chauffe; en même temps ils changent de couleur et deviennent bleus. Étant de nouveau hydratés, ils reprennent leur nuance primitive.

Le sel de fer est amorphe, rouge comme le sesquioxyde hydraté, très peu soluble dans l'eau.

Le sel de plomb est amorphe également, blanc, très peu soluble dans l'eau à chaud et à froid.

PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE β-BENZOYLMÉSITYLÉNIQUE.

Par la méthode précédemment décrite, la dissolution alcoolique abandonne l'acide β-benzoylmésitylénique sous forme de cristaux incolores et transparents.

Ces cristaux s'effleurissent très rapidement et deviennent complètement opaques après quelque temps d'exposition à l'air. Cette particularité physique distingue immédiatement cet acide de son isomère, dont les cristaux conservent toujours leur transparence.

Cet acide est insoluble dans l'eau froide et peu soluble dans l'eau bouillante, à laquelle il communique cependant une réaction légèrement acide au tournesol.

Le chloroforme, l'éther, l'acétone, la benzine le dissolvent facilement et l'abandonnent cristallisé.

Il fond à 185° et peut subir une température assez élevée sans se décomposer sensiblement.

Composition. — L'analyse des cristaux effleuris et desséchés à 100° nous a donné les résultats suivants :

I.	Matière employée.....	0,3315
	Acide carbonique.....	0,92
	Eau.....	0,173
II.	Matière employée.....	0,335
	Acide carbonique.....	0,9195
	Eau.....	0,1685

Ce qui fait en centièmes :

	I.	II.	$C^{16}H^{14}O^{2}$.
C.....	75,6	74,8	75,5
H.....	5,8	5,6	5,5
O.....	»	»	19

Cet acide se combine facilement aux bases pour donner des sels qui généralement ont peu de tendance à la cristallisation ; le plus grand nombre constitue des poudres amorphes ou se présente sous forme de masses gommeuses.

β-benzoylmésitylénate de potassium $C^{16}H^{13}O^{3}K$. — Il se prépare en saturant l'acide par une solution de potasse ; par évaporation il ne donne pas d'abord de cristaux bien distincts ; cependant le résidu gommeux qui constitue le sel de potassium présente, au bout d'un certain temps, des centres de cristallisation d'où partent des aiguilles blanches, d'apparence soyeuse, qui s'accolent les unes aux autres.

β-benzoylmésitylénate d'ammonium $C^{16}H^{13}O^{3}AzH^{4}$. — Il s'obtient de même en saturant l'acide par une solution ammoniacale ; par évaporation il se forme une masse cristalline, incolore et transparente, qui s'effleurit peu à peu en perdant de l'ammoniaque ; en la chauffant légèrement, on ne retrouve plus que l'acide lui-même.

β-benzoylmésitylénate d'argent $C^{16}H^{13}O^{3}Ag$. — Il s'obtient par double décomposition en traitant par le nitrate d'argent une solution d'acide exactement saturé par l'ammoniaque ; il se forme un précipité blanc volumineux assez peu altérable à la lumière ; si l'on opère avec des liqueurs tièdes, le précipité se dépose en poussière cristalline.

Il est très peu soluble dans l'eau froide ; l'eau bouillante le dissout en petite quantité et l'abandonne sous forme de fines aiguilles incolores.

dans l'alcool qui l'abandonne sous forme de jolis filaments soyeux. Ces cristaux renferment de l'eau qu'ils perdent si on les chauffe; en même temps ils changent de couleur et deviennent bleus. Étant de nouveau hydratés, ils reprennent leur nuance primitive.

Le sel de fer est amorphe, rouge comme le sesquioxyde hydraté, très peu soluble dans l'eau.

Le sel de plomb est amorphe également, blanc, très peu soluble dans l'eau à chaud et à froid.

PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE β-BENZOYLMÉSITYLÉNIQUE.

Par la méthode précédemment décrite, la dissolution alcoolique abandonne l'acide β-benzoylmésitylénique sous forme de cristaux incolores et transparents.

Ces cristaux s'effleurissent très rapidement et deviennent complètement opaques après quelque temps d'exposition à l'air. Cette particularité physique distingue immédiatement cet acide de son isomère, dont les cristaux conservent toujours leur transparence.

Cet acide est insoluble dans l'eau froide et peu soluble dans l'eau bouillante, à laquelle il communique cependant une réaction légèrement acide au tournesol.

Le chloroforme, l'éther, l'acétone, la benzine le dissolvent facilement et l'abandonnent cristallisé.

Il fond à 185° et peut subir une température assez élevée sans se décomposer sensiblement.

Composition. — L'analyse des cristaux effleuris et desséchés à 100° nous a donné les résultats suivants :

I.	Matière employée.....	0,3315
	Acide carbonique.....	0,92
	Eau.....	0,173
II.	Matière employée.....	0,335
	Acide carbonique.....	0,9195
	Eau.....	0,1685

Ce qui fait en centièmes :

	I.	II.	$C^{16}H^{14}O^3$.
C.....	75,6	74,8	75,5
H.....	5,8	5,6	5,5
O.....	»	»	19

Cet acide se combine facilement aux bases pour donner des sels qui généralement ont peu de tendance à la cristallisation ; le plus grand nombre constitue des poudres amorphes ou se présente sous forme de masses gommeuses.

β-benzoylmésitylénate de potassium $C^{16}H^{13}O^3K$. — Il se prépare en saturant l'acide par une solution de potasse ; par évaporation il ne donne pas d'abord de cristaux bien distincts ; cependant le résidu gommeux qui constitue le sel de potassium présente, au bout d'un certain temps, des centres de cristallisation d'où partent des aiguilles blanches, d'apparence soyeuse, qui s'accolent les unes aux autres.

β-benzoylmésitylénate d'ammonium $C^{16}H^{13}O^3AzH^4$. — Il s'obtient de même en saturant l'acide par une solution ammoniacale ; par évaporation il se forme une masse cristalline, incolore et transparente, qui s'effleurit peu à peu en perdant de l'ammoniaque ; en la chauffant légèrement, on ne retrouve plus que l'acide lui-même.

β-benzoylmésitylénate d'argent $C^{16}H^{13}O^3Ag$. — Il s'obtient par double décomposition en traitant par le nitrate d'argent une solution d'acide exactement saturé par l'ammoniaque ; il se forme un précipité blanc volumineux assez peu altérable à la lumière ; si l'on opère avec des liqueurs tièdes, le précipité se dépose en poussière cristalline.

Il est très peu soluble dans l'eau froide ; l'eau bouillante le dissout en petite quantité et l'abandonne sous forme de fines aiguilles incolores.

L'analyse de ce sel bien desséché m'a servi à déterminer la basicité de l'acide benzoylmésitylénique β :

Sel d'argent employé.....	0,5245
Argent.....	0,158

Ce qui correspond en centièmes à 30,2; la théorie pour $C^{16}H^{13}O^3Ag$ exige 29,9.

β-benzoylmésitylénate de baryum $(C^{16}H^{13}O^3)^2Ba$. — Une solution de benzoylmésitylénate d'ammonium β, traitée par du chlorure de baryum, se trouble immédiatement par suite de la formation du benzoylmésitylénate de baryum β, qui est sous forme de gouttes huileuses. Celles-ci se rassemblent bientôt et se prennent en une masse gommeuse et transparente.

β-benzoylmésitylénate de magnésium. — Il se prépare en faisant bouillir l'acide β en suspension dans l'eau avec de la magnésie blanche; quand l'acide a disparu, on filtre et l'on obtient ainsi une solution du sel de magnésium. Ce sel est extrêmement soluble dans l'eau; aussi n'est-ce qu'après une évaporation complète de ce dissolvant qu'il apparaît sous forme de masse sirupeuse.

Cette propriété est importante; elle nous a permis de séparer l'acide β de l'acide α, dont le sel de magnésium est très peu soluble dans l'eau.

β-benzoylmésitylénate de zinc $(C^{16}H^{13}O^3)^2Zn$. — On l'obtient par double décomposition, en mélangeant des solutions d'un sel alcalin β et de sulfate de zinc; il se forme un précipité volumineux blanc, peu soluble dans l'eau froide. Dans l'eau bouillante il se ramollit et se rassemble en masse pâteuse peu soluble; néanmoins, par refroidissement il se dépose quelques cristaux prismatiques. Ce sel est insoluble dans l'alcool à froid et à chaud.

β-benzoylmésitylénate de cuivre $(C^{16}H^{13}O^3)^2Cu$. — Il se prépare par double décomposition, en traitant par le sulfate de cuivre une solution d'un sel alcalin β; le pré-

cipité qui se forme est bleuâtre, pulvérulent et amorphe, insoluble à chaud et à froid dans l'eau ou l'alcool.

Je n'ai pas cru devoir poursuivre l'étude des autres sels de cet acide; ceux que je viens d'examiner sont les plus importants et suffisent pour comparer et distinguer les deux acides benzoylmésityléniques isomères.

CONSTITUTION DES ACIDES α ET β BENZOYLMÉSITYLÉNIQUES.

Nous avons désigné jusqu'à présent par les lettres α et β les deux acides benzoylmésityléniques qui se forment simultanément par l'oxydation du benzoylmésitylène au moyen du bichromate de potassium. Cette dénomination provisoire n'avait pour but que de faciliter l'exposé assez pénible de leur préparation; je me propose maintenant de déterminer la série à laquelle chacun d'eux appartient.

Comme le groupe COOH ne peut se trouver relativement au radical benzoyle que dans les positions *ortho* et *para,* il suffira de fixer cette position pour l'un des deux acides, et l'autre se trouvera en même temps complètement défini.

Si les *méta* et *para*-séries ne possèdent pas de caractères généraux qui leur soient bien propres, il n'en est pas de même de l'*ortho*-série. Elle se distingue des deux autres par des phénomènes de condensation interne auxquels donnent lieu ses composés sous l'action des déshydratants, soit même sous l'influence de l'hydrogène naissant.

D'après cela, l'un des acides benzoylmésityléniques en perdant une molécule d'eau doit conduire à une quinone particulière et donner la réaction

$$CO\begin{cases} C^6H^4.H \\ C^6H^2(CH^3)^2COOH \end{cases} = C^6H^4\begin{cases} CO \\ CO \end{cases} C^6H^2(CH^3)^2 + H^2O.$$

L'expérience est venue confirmer pleinement ces pré-

visions théoriques : les déshydratants, mis en présence de chacun des acides α et β dans des conditions identiques, ont fourni des résultats tout à fait différents.

Voici comment il convient d'opérer : l'acide pulvérisé et parfaitement desséché est introduit dans un ballon également sec et mélangé rapidement à de l'anhydride phosphorique.

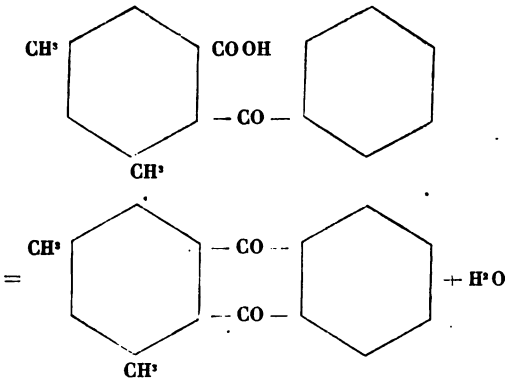
Le mélange est placé au-dessus d'une toile métallique chauffée par un bec Bunsen; on a soin de l'agiter constamment afin de répartir également dans toute la masse l'action de la chaleur.

Au début de l'opération, la substance prend une teinte jaune clair, qui se transforme peu à peu en une teinte grise uniforme annonçant la fin de la réaction. On cesse alors de chauffer et on projette le tout dans de l'eau ordinaire par petites portions ; il ne reste plus qu'à neutraliser l'acide phosphorique par du carbonate de sodium et à dessécher le tout au bain-marie. On obtient une masse brune que l'on casse en petits fragments et qu'on essaye de sublimer.

L'acide benzoylmésitylénique α, traité comme il vient d'être décrit, ne donne pas trace de produit sublimable, l'anhydride phosphorique ayant simplement résinifié la substance. Mais, en opérant avec l'acide β on obtient un résultat différent ; il se dépose rapidement sur les parois du récipient un produit jaune citron, sublimé en longues aiguilles flexibles et légères réunies en barbe de plume.

Ce produit constitue une nouvelle quinone, une *diméthylanthraquinone* non symétrique, et l'acide β dont elle dérive se trouve dès lors nettement défini comme appartenant à l'*ortho*-série.

La constitution de cet acide étant connue, la position des groupements méthyles de la quinone est par le fait déterminée et peut être représentée comme il suit :



$$C^6H^3(CH^3)^2COOH.COC^6H^5$$
$$= (CH^3)^2C^6H^2 \begin{matrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{matrix} C^6H^4 + H^2O.$$

Ce produit est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, sauf quand il est sublimé et dans un état de ténuité extrême, il se dissout facilement dans le chloroforme; dissous dans un mélange d'acétone et de chloroforme, il cristallise sous forme de prismes aciculaires jaune plus ou moins clair suivant les conditions de la préparation. Son point de fusion, pris dans des tubes capillaires, est situé à 157°-158°.

Soumis à l'action de l'hydrogène naissant obtenu par la poudre de zinc dans une solution de potasse, il donne une coloration rouge caractéristique.

Composition. — Les cristaux obtenus au moyen de la solution chloroformique, desséchés à 100°, ont donné à l'analyse les résultats suivants :

I.	Matière employée	0,289
	Acide carbonique.....	0,8585
	Eau.....	0,1405
II.	Matière employée.....	0,3415
	Acide carbonique.....	1,0175
	Eau.....	0,163

Ce qui fait en centièmes :

	I.	II.	$C^{16}H^{16}O^{2}$.
C.....	81	81,2	81,3
H.....	5,4	5,3	5,08
O.....	»	»	13,62

La *diméthylanthraquinone* dont je viens d'indiquer la formation synthétique, et qui définit complètement les acides α et β benzoylmésityléniques, est identique, par toutes ses propriétés physiques, aspect, couleur, solubilité égale dans les dissolvants, point de fusion, etc., à la diméthylanthraquinone β dérivant du diméthylanthracène β obtenu par voie pyrogénée. La constitution de cet hydrocarbure est, par le fait, nettement déterminée et peut être représentée comme je l'ai indiqué dans la première Partie de ce travail.

CHAPITRE IV.

DIBENZOYLMÉSITYLÈNE, TRIBENZOYLMÉSITYLÈNE.

Formation synthétique du dibenzoylmésitylène. — Le benzoylmésitylène que j'ai étudié dans les Chapitres précédents renferme encore, dans le noyau mésitylénique, 2^{at} d'hydrogène aromatique susceptibles d'être remplacés par le radical benzoyle. J'indiquerai d'abord la préparation du produit disubstitué, le *dibenzoylmésitylène.*

Pour obtenir cette nouvelle acétone, 30^{gr} de benzoylmésitylène sont dissous dans 80^{gr} chlorure de benzoyle, et le liquide est porté à la température de 150° que l'on maintient pendant toute l'opération. On ajoute alors le chlorure d'aluminium : la réaction commence et se manifeste par un dégagement abondant d'acide chlorhydrique. Entretenue par des additions successives de chlorure d'aluminium, elle est terminée au bout de vingt-quatre heures;

il suffit de 3^{gr} à 4^{gr} de chlorure d'aluminium pour arriver à ce résultat.

Le liquide, primitivement incolore, est maintenant transformé en une boue épaisse et noire; il renferme l'acétone cherchée, dissoute dans du chlorure de benzoyle en excès et des produits de décomposition, en particulier du charbon.

Ces derniers produits, qu'il est difficile d'éviter, ne se forment qu'en petite quantité si l'on opère à la température que j'ai indiquée.

Pour détruire le chlorure de benzoyle en excès, le liquide est traité plusieurs fois par l'eau chaude en y ajoutant au besoin un peu de potasse, jusqu'à ce que l'on ne trouve plus d'acide benzoïque.

La résine noire solide que l'on obtient ainsi est dissoute dans l'alcool mélangé d'éther; par une filtration à chaud, on sépare le charbon pulvérulent que cette liqueur tient en suspension.

Le liquide filtré abandonne bientôt des cristaux qui sont généralement noirâtres et que des cristallisations répétées ne peuvent suffisamment purifier; on arrive seulement à ce résultat en les recueillant et en distillant dans le vide.

Vers 300° environ, il passe un liquide transparent qui se solidifie immédiatement.

Ce produit, dissous dans l'alcool, abandonne des cristaux parfaitement purs qu'on a soumis à l'analyse après les avoir convenablement desséchés.

I.	Matière employée.....	0,302
	Acide carbonique.....	0,9305
	Eau.....	0,18
II.	Matière employée.....	0,300
	Acide carbonique.....	0,924
	Eau.....	0,176

Ce qui correspond en centièmes à

	I.	II.	$C^{23}H^{20}O^2$.
C.....	84,02	83,9	84,14
H.....	6,62	6,5	6,09
O.....	"	"	9,77

Le radical benzoyle est donc venu se substituer une seconde fois sur le mésitylène pour donner une diacétone $(C^6H^5\dot{C}O)^2C^6H(CH^3)^3$ ou *dibenzoylmésitylène*.

Comme son correspondant inférieur, le benzoylmésitylène, ce produit ne peut admettre d'isomère, au moins en admettant que la substitution soit faite dans le noyau mésitylénique. Son point de fusion est à 117°.

Le dibenzoylmésitylène est incolore, transparent, soluble dans l'éther, l'alcool, le pétrole, etc., qui l'abandonnent en cristaux très nets; lorsqu'on le dissout dans un mélange d'acétone ordinaire et de chloroforme, on l'obtient en cristaux volumineux, dont les dimensions atteignent parfois plusieurs centimètres.

Il se présente alors sous forme de prismes obliques à base rhombe, allongés parallèlement à l'intersection des faces p et h^1.

Bien que le rendement ne soit pas théorique comme celui du benzoylmésitylène, à cause des produits de décomposition qui se forment pendant la réaction, il est encore très satisfaisant.

Formation synthétique du tribenzoylmésitylène. — La méthode de MM. Friedel et Crafts permet de fixer une dernière fois le benzoyle sur le noyau mésitylénique.

Après avoir répété un grand nombre de fois la préparation de ces diverses acétones en faisant varier les conditions d'expérience, j'ai remarqué que la température y joue un rôle essentiel : le produit monosubstitué peut être obtenu en quantité presque théorique au moyen d'une molécule de chlorure de benzoyle dissoute dans une molé-

cule de mésitylène, si la température ne dépasse pas 118°; de même la diacétone s'obtient sans aucun autre composé, si la température atteint 150°.

Le point de départ du produit trisubstitué peut être indifféremment le benzoyle ou le dibenzoylmésitylène dissous dans un excès de chlorure de benzoyle.

Il convient d'opérer à 198°, sinon, même dans les conditions les plus favorables, c'est-à-dire en se servant de diacétone et en prolongeant beaucoup l'expérience, on n'obtient pas de substitution. Il se dégage cependant une grande quantité d'acide chlorhydrique, mais le chlorure d'aluminium a simplement détruit les composés mis en sa présence.

A 198°, outre cette action décomposante inévitable, le chlorure d'aluminium agit utilement et le chlorure de benzoyle réagit effectivement sur les acétones inférieures.

J'ai opéré généralement avec 10^{gr} de monoacétone, 40^{gr} de chlorure de benzoyle, 3^{gr} de chlorure d'aluminium, en laissant marcher la réaction douze ou treize heures à 198°.

Le produit brut est alors traité par l'eau chaude jusqu'à destruction complète du chlorure de benzoyle en excès; il reste une masse noire, solide, constituée par du charbon mélangé intimement au produit de la réaction. On épuise cette masse charbonneuse par un mélange d'alcool et d'éther à chaud qui, par refroidissement, abandonne de petits cristaux ambrés susceptibles d'être complètement décolorés par le noir animal.

Composition. — Ces cristaux purs, desséchés convenablement, ont donné à l'analyse les résultats suivants :

I.	Matière employée.....	0,2835
	Acide carbonique.....	0,864
	Eau.....	0,153
II.	Matière employée.....	0,298
	Acide carbonique.....	0,906
	Eau.....	0,160

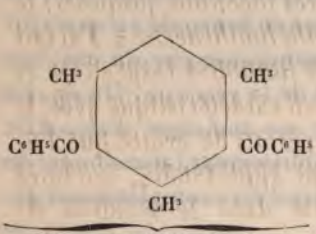
Ce qui correspond en centièmes à

	I.	II.	$C^{30}H^{24}O^{3}$.
C.....	83,1	82,9	83,3
H.....	5,9	5,9	5,5
O.....	»	»	11,2

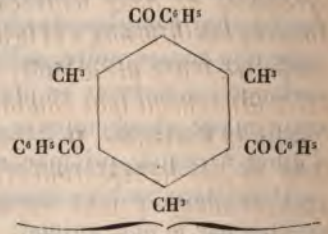
Le produit de la substitution est donc une triacétone, le *tribenzoylmésitylène*.

MM. Friedel et Crafts, après avoir obtenu la *durène-dibenzoyle* et avoir remarqué que la benzophénone n'entre pas en réaction avec le chlorure de benzoyle à 150°, en concluent que la présence des groupes méthyles favorise l'introduction du benzoyle sur le noyau benzénique.

Cette observation et la constitution connue du mésitylène nous conduisent à admettre que : 1° la diacétone décrite dans le paragraphe précédent est la *dibenzoyltriméthylbenzine*; 2° les benzoyles sont disposés symétriquement dans la nouvelle triacétone; celle-ci est par conséquent la *tribenzoyltriméthylbenzine*.



Dibenzoyltriméthylbenzine.



Tribenzoyltriméthylbenzine.

La triacétone entre en fusion à 215°-216°. Elle est presque insoluble dans l'alcool froid, plus soluble dans l'alcool bouillant, l'éther, la benzine, etc.; son meilleur dissolvant paraît être un mélange de chloroforme et d'acétone ordinaire; il l'abandonne sous forme de prismes obliques à base rhombe, incolores et transparents qui perdent leur limpidité au bout d'un certain temps dans

l'air sec; l'angle aigu antérieur de ces prismes est égal à 76°46′ et l'inclinaison de la face supérieure sur les faces latérales $p : m$ est 94° 10′.

CONCLUSIONS.

I. Dans la première Partie de ce travail, j'ai montré que le radical *benzyle* pouvait se substituer aux hydrogènes aromatiques du mésitylène en réalisant la formation synthétique de deux hydrocarbures parmi les trois que la constitution du mésitylène permet de prévoir, le *benzylmésitylène* $C^6H^5CH^2C^6H^2(CH^3)^3$ et le *dibenzylmésitylène* $(C^6H^5CH^2)^2C^6H(CH^3)^3$.

Sans chercher à étudier les nombreux dérivés de substitution auxquels peut donner naissance le *benzylmésitylène*, j'en ai cité un pour exemple, le *benzylmésitylène* trinitré.

II. En étudiant d'une façon spéciale l'action de la chaleur rouge sur le benzylmésitylène, j'ai fait la synthèse pyrogénée de deux hydrocarbures inconnus jusqu'ici, le *diméthylanthracène* α et le *diméthylanthracène* β. J'ai fait connaître leurs propriétés, leurs quinones respectives et particulièrement leur combinaison caractéristique avec le réactif de Fritzsche. Il nous est permis de croire que l'étude de ces hydrocarbures, ainsi approfondie, conduira probablement à leur découverte dans le goudron de houille.

III. Dans la deuxième Partie, consacrée aux synthèses d'acétones aromatiques, je fais connaître d'abord le *benzoylmésitylène* que j'étudie particulièrement au point de vue de ses dérivés d'oxydation et d'hydrogénation. L'action énergique de l'hydrogène sur cette acétone me ramène au point de départ du travail, le benzylmésitylène; une action plus ménagée donne naissance à un alcool nouveau, le *phénylmésitylène-carbinol*. Je caractérise nettement

la fonction alcoolique de ce dernier en préparant avec lui de nombreux éthers ; sa propriété d'engendrer par oxydation une acétone de même condensation en carbone le définit comme un alcool secondaire.

IV. L'oxydation du benzoylmésitylène donne naissance à des produits acides parmi lesquels j'ai distingué l'acide *benzoylmésitylénique* α et l'acide *benzoylmésitylénique* β, que je fais connaître et que j'étudie séparément. La théorie indique que l'un de ces deux acides seul doit, par déshydratation, fournir une quinone de même condensation en carbone; mes expériences viennent confirmer cette prévision. En effet, l'acide β-benzoylmésitylénique ayant donné une *diméthylanthraquinone,* celle-ci vient définir nettement : 1° la constitution de cet acide rangé dans la série *ortho* par rapport au benzoyle; 2° la constitution de l'acide α reconnu comme appartenant à la *para*-série. Bien plus, cette diméthylanthraquinone, possédant toutes les propriétés de la diméthylanthraquinone β étudiée dans la première Partie de ce travail, est identique avec elle et nous révèle par conséquent la constitution du diméthylanthracène β obtenu par voie pyrogénée.

V. Enfin j'ai montré que les trois hydrogènes aromatiques du mésitylène étaient remplaçables par le benzoyle en fixant encore deux fois ce radical sur le benzoylmésitylène ; il en est résulté deux nouvelles acétones multiples, une diacétone, le *dibenzoylmésitylène,* et une triacétone qui est, je crois, le seul type connu de ce genre, *le tribenzoylmésitylène.*

VI. En résumé, j'ai fait connaître le premier les dix-huit composés organiques dont les noms suivent et j'en ai indiqué la composition et les principales propriétés :

Benzylmésitylène,
Benzylmésitylène trinitré,
Diméthylanthracène α,

Diméthylanthraquinone α,
Picrate de diméthylanthracène β,
Diméthylanthracène β,
Diméthylanthraquinone β,
Dibenzylmésitylène,
Benzoylmésitylène,
Phénylmésitylène-carbinol,
Éther proprement dit, du phénylmésitylène-carbinol,
Éther éthylique du phénylmésitylène-carbinol,
Éther acétique du phénylmésitylène-carbinol,
Éther benzoïque du phénylmésitylène carbinol,
Acide parabenzoylmésitylénique et ses sels,
Acide orthobenzoylmésitylénique et ses sels,
Dibenzoylmésitylène,
Tribenzoylmésitylène,

Tous ces produits sont bien cristallisés.

ÉTUDE DE LA FORMATION DES ÉTHERS TRICHLORACÉTIQUES;

PAR M. A. CLERMONT.

Les conditions de formation des éthers ont été l'objet d'un très grand nombre de travaux; une telle recherche est exceptionnellement difficile, tant à cause de la lenteur des réactions éthérées qu'en raison du rôle de l'eau dont la production accompagne et limite celle des éthers étudiés.

Si l'on abandonne à lui-même un mélange à équivalents égaux d'acide trichloracétique et d'alcool absolu, la dose d'acide éthérifié est de 8,42 pour 100 après trois heures; cinq jours après, elle s'élève à 32,3 pour 100, la température ayant varié de $+8^{\circ}$ à $+16^{\circ}$; dans les mêmes condi-

tions, on constaterait une quantité bien moins grande d'éther acétique.

Influence d'un excès d'alcool.

$18^{gr},07$ d'acide trichloracétique ont été mélangés avec $14^{gr},96$ d'alcool absolu et répartis à volumes égaux dans plusieurs matras scellés, puis abandonnés à une température variant de $+10°$ à $+12°$; huit jours après, la dose d'acide éthérifié était de 53,34 pour 100; au bout de onze jours, elle atteignait 60,42 pour 100.

	Pour 100.
Après 13 jours, on a trouvé.....	61,04
» 15 » »	64,30
» 1 mois »	64,35

Influence de la température.

Dans une seconde série d'essais effectuée également en matras scellés, la température variant de $+8°$ à $+16°$, j'ai étudié l'éthérification d'un mélange de 19,25 d'acide trichloracétique avec $6^{gr},4$ d'alcool absolu.

La quantité d'acide éthérifié était de :

	Pour 100.
Après 8 jours.....	57,87
» 15 »	72,90
» 1 mois.....	73,68

L'influence de la température se manifeste ainsi très nettement, tandis qu'à la température maximum de $+12°$ l'éthérification atteint 64,35 pour 100 après un mois; elle arrive à 73,68 pour 100 lorsque la température maximum est de $+18°$, quoique la quantité relative d'alcool soit cependant bien moins grande.

Influence de l'eau.

Voici les résultats donnés par l'éthérification d'un mélange de 23gr,62 d'acide trichloracétique avec 11gr,38 d'alcool à 95°, à la température de 10° à 18°.

La dose d'acide éthérifiée atteignait :

	Pour 100.
Après 3 heures.....	10,17
» 6 »	19,41
» 30 »	37,90
» 4 jours.....	53,79
» 7 »	55,95
» 9 »	60,14
» 15 »	62,03
» 1 mois.....	63,41

Il ressort de ces mesures que l'éthérification est d'autant plus rapide que la température ambiante est plus élevée, que l'alcool est plus concentré et qu'il est en plus grand excès vis-à-vis de l'acide trichloracétique; ces deux dernières circonstances mettent bien en évidence le rôle antagoniste de l'eau dans l'éthérification; l'éthérification étant d'autant plus grande que l'on peut soustraire à la réaction une plus grande quantité d'eau, on a voulu voir si les acides sulfurique et chlorhydrique, qui impriment l'un et l'autre une si grande accélération à l'éthérification, n'agiraient pas dans le même sens.

ROLE DES ACIDES AUXILIAIRES.

Le rôle des acides auxiliaires, remarqué depuis longtemps par les chimistes, a été signalé par Schéele, Thenard, puis par M. Berthelot, qui, après l'avoir examiné en 1854 avec Péan de Saint-Gilles (1), l'a étudié de nou-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 385 et suiv.

veau en 1879 (¹); l'interprétation de ces phénomènes délicats dépend du troisième des principes de Thermochimie, que beaucoup de chimistes désignent maintenant sous le nom de *lois de Berthelot*.

Action de l'acide sulfurique.

Un mélange à équivalents égaux d'acide trichloracétique et d'alcool absolu est additionné d'un équivalent d'acide sulfurique normal $S^2O^6H^2O^2$; la température s'élève et le mélange, d'abord limpide, louchit rapidement; la formation de l'éther trichloracétique produit me paraît due à la formation de l'hydrate $S^2O^6, 2H^2O^2$ (²)

$$C^2HCl^3O^4 + C^4H^4H^2O^2 + S^2O^6H^2O^2 = C^4H^4Cl^3HO^4 + S^2O^6, 2H^2O^2;$$

en étendant le mélange d'une ou deux fois son volume d'eau, l'éther trichloracétique se sépare de suite sous forme d'un liquide huileux qui gagne le fond du vase; ce procédé, qui n'exige aucune distillation préalable, m'a permis d'obtenir aussi l'éther méthyltrichloracétique et isobutyltrichloracétique et de préparer pour la première fois l'éther propyltrichloracétique, bouillant à +187°, et l'éther amyltrichloracétique, bouillant à 217°; cette réaction doit se compliquer d'ailleurs, dans le cas de l'alcool ordinaire, par la formation d'une petite quantité d'acide sulfovinique, d'après M. Berthelot, pour rendre impraticable l'étude thermique de ce phénomène.

Action de l'acide chlorhydrique.

1° *Hydracide anhydre.* — J'ai fait absorber le gaz chlorhydrique sec jusqu'à refus par un mélange à équiva-

(¹) *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXI, p. 341.
(²) A. Clermont, *Comptes rendus*, t. XCVI; 1883.

lents égaux d'acide trichloracétique et d'alcool absolu; le liquide commence par se troubler, puis finalement redevient homogène; en même temps, la température s'élève, descend, puis reste stationnaire, malgré la continuité du passage du gaz chlorhydrique; si on l'additionne alors de deux fois son volume d'eau, on observe une nouvelle élévation de température et une abondante formation d'éther trichloracétique. Pour déterminer l'influence de la quantité de gaz chlorhydrique absorbé par la formation ultérieure de l'éther trichloracétique, on a fait absorber le gaz chlorhydrique sec par trois volumes égaux d'une solution d'acide trichloracétique dans l'alcool absolu.

Le premier vase a absorbé l'hydrogène pendant				15 minutes.
Le deuxième	»	»	»	30 »
Le troisième	»	»	»	3 heures.

On a ajouté un égal volume d'eau à chacun de ces trois essais, puis noté la quantité d'éther séparé.

Ces trois expériences ont permis d'établir que la quantité d'éther produit croît avec la quantité de gaz chlorhydrique absorbé.

Si l'on sature de gaz chlorhydrique un équivalent d'alcool absolu refroidi et dans lequel on fait dissoudre ensuite un équivalent d'acide trichloracétique, ce mélange reste homogène; en l'additionnant d'un égal volume d'eau, on constate une élévation de température en même temps qu'une abondante formation d'acide trichloracétique; rien de semblable n'aurait eu lieu si l'alcool n'avait pas été saturé de gaz chlorhydrique. L'influence accélératrice du gaz chlorhydrique sur l'éthérification est ainsi mise en évidence.

2° *Acide chlorhydrique fumant.* — Quand on ajoute de l'acide chlorhydrique fumant à une dissolution à équivalents égaux d'acide trichloracétique dans l'alcool absolu,

le mélange louchit et se sépare en deux couches ; la couche inférieure, qu'on aurait pu supposer être formée d'éther trichloracétique, est constituée par de l'acide trichloracétique contenant une notable quantité d'acide chlorhydrique, qu'on a caractérisé par la nature des vapeurs émises ; il en résulte que, lorsqu'on projette de suite le tout dans une grande quantité d'eau, on retrouve par un titrage alcalin la totalité des acides chlorhydrique et trichloracétique utilisés dans l'expérience ; examinons maintenant ce qui a lieu lorsque l'action de l'acide chlorhydrique se prolonge.

Influence du temps.

J'ai réparti également en quatre matras scellés ultérieurement 40^{cc} d'un mélange homogène et récent d'acide trichloracétique et d'alcool absolu à équivalents égaux.

Au matras	1,	on a ajouté	5^{cc}	d'acide chlorhydrique	fumant.
»	2,	»	10	»	»
»	3,	»	15	»	»
»	4,	»	20	»	»

L'agitation a déterminé un louche immédiat, suivi de la séparation du liquide en deux couches dans les matras 2, 3 et 4 ; ce n'est qu'après un quart d'heure que le même phénomène s'est produit dans le matras 1 ; après quatre jours, les matras ont été ouverts ; dans l'essai 1, la séparation du liquide inférieur persiste malgré l'affusion d'une grande quantité d'eau ; il n'émet pas de vapeurs acides, ne rougit pas le tournesol et entre en ébullition à + 164° : c'est de l'éther trichloracétique ; le liquide inférieur contenu dans les matras 2, 3 et 4 a présenté les mêmes particularités. La réunion de ces quatre éthers a donné un poids de 43^{gr} ; or, la quantité théorique d'éther trichloracétique résultant d'une éthérification complète de l'alcool mis en

expérience était de $47^{gr},89$; l'influence de l'acide chlorhydrique comme accélérateur de l'éthérification est donc évidente; ainsi, tandis que la couche inférieure séparée aussitôt après l'addition de l'acide chlorhydrique au mélange d'alcool et d'acide trichloracétique laisse dégager le gaz chlorhydrique libre et se dissout entièrement dans une grande quantité d'eau, elle a entièrement changé de nature quatre jours après, puisqu'elle n'émet plus de vapeurs acides et qu'elle ne se dissout plus dans l'eau; l'éther trichloracétique, qui n'était pas formé dans le premier cas, l'était au contraire dans le second.

L'acide chlorhydrique fumant détermine donc très rapidement la formation de l'éther trichloracétique, puisque le phénomène est presque total au bout de quatre jours, tandis qu'une éthérification de 70 pour 100 sans acide chlorhydrique demande un mois.

Acide chlorhydrique dilué.

L'acide chlorhydrique a été étendu d'eau, de telle sorte que sa composition correspondait à

$$HCl + 10H^2O^2.$$

Si l'on ajoute un volume de ce liquide à un égal volume d'une dissolution à équivalents égaux d'acide trichloracétique et d'alcool absolu, le mélange reste homogène pendant deux heures; après ce laps de temps, le liquide louchit lentement et légèrement, la température ambiante étant de $+16°$; dans ce cas, on peut considérer ce mélange comme formé de deux systèmes, l'un représenté par l'acide trichloracétique pur opposé à l'alcool et l'autre comme isolé et indépendant, dans lequel la saturation complète de l'hydracide n'en laisse aucune portion libre, partant susceptible de former de l'hydrate défini avec l'eau mise en liberté dans l'acte de l'éthérification; dans ce cas,

le rôle unique de l'eau est de limiter par sa présence le phénomène de l'éthérification. L'absence d'éthérification, dans cette expérience, me paraît devoir être rattachée à cette série de réactions, dites *inverses*, suivant que l'on emploie l'acide chlorhydrique dilué ou concentré.

Nous venons donc d'établir que la marche de l'éthérification d'un mélange à froid d'une solution alcoolique d'acide trichloracétique avec un acide chlorhydrique, suffisamment dilué, se poursuit exactement comme si l'acide chlorhydrique faisait entièrement défaut, tandis que la production de l'éther trichloracétique est d'autant plus rapide que l'acide chlorhydrique employé est susceptible de dégager plus de chaleur par son hydratation; voyons maintenant ce qui se passe lorsqu'on élève la température.

Si l'on ajoute un volume d'acide chlorhydrique fumant à un volume d'une solution alcoolique d'acide trichloracétique, il ne se produit pas de trouble immédiat à froid; on porte ce mélange à l'ébullition et on le laisse se refroidir; on observe, quand la température s'est abaissée jusqu'à 33°, la production d'une tache blanche au sein du liquide; cette tache grandit rapidement et forme bientôt un nuage opaque qui se résout en une multitude de petites gouttelettes huileuses éthérées, qui gagnent le fond du vase; ce phénomène s'accompagne d'un dégagement de chaleur assez considérable pour élever la température de 33° à 43°.

L'anhydride phosphorique, qui dégage $18^{cal},9$ au contact de l'eau, fonctionne comme l'acide chlorhydrique concentré pour accélérer la formation de l'éther trichloracétique, aussi bien que celle de l'éther acétique; le même phénomène s'observe aussi avec l'acide phosphorique $PhO^5, 3HO$, dont le contact avec l'eau dégage $2^{cal},69$; c'est encore pour une raison de même ordre que l'acide sulfurique accélère la production des éthers en général; or

la chaleur de formation de l'éther acétique est, d'après M. Berthelot, $-2^{cal},0$, quantité bien faible, ce qui explique la lenteur de sa formation, lorsque l'acide acétique est seul avec l'alcool, et son accélération par les acides sulfurique et chlorhydrique qui fournissent par leur hydratation l'énergie nécessaire à cette formation. La formation de l'éther trichloracétique, aux dépens de ses éléments, est lente et s'accélère, comme celle des autres éthers, sous l'influence des acides sulfurique et chlorhydrique, comme on l'a vu; il est donc intéressant de connaître la quantité de chaleur qu'elle absorbe.

CHALEUR DE FORMATION DE L'ÉTHER TRICHLORACÉTIQUE.

Elle a été déterminée par deux méthodes.

PREMIÈRE MÉTHODE : ACTION DU CHLORURE DE TRICHLORACÉTYLE SUR L'ALCOOL ABSOLU.

Le chlorure du trichloracétyle est obtenu en traitant l'acide trichloracétique pur par le protochlorure de phosphore.

En chauffant légèrement le mélange de $1^{éq}$ de protochlorure de phosphore avec $2^{éq}$ d'acide trichloracétique cristallisé jusqu'à fusion de l'acide, puis maintenant la température au-dessous de 60°, il se produit dans ces conditions une réaction accusée par un dégagement régulier de gaz chlorhydrique,

$$2C^4Cl^3HO^4 + PhCl^3 = 2C^4Cl^3O^2Cl + HCl + PhO^3, 3HO;$$

lorsque ce dégagement cesse, on élève la température et l'on recueille le liquide qui distille entre 117° et 121°, qu'on rectifie ensuite deux fois; le liquide fumant obtenu, distillant à 118°, est du chlorure de trichloracétyle, qui a retenu quelques traces d'oxychlorure de phosphore; mis

au contact de l'alcool absolu, ce chlorure de trichloracétyle le transforme immédiatement en éther trichloracétique (l'acide chlorhydrique reste dissous dans l'excès d'alcool). Afin d'écarter la cause d'erreur due à la présence de l'oxychlorure de phosphore, dont je n'ai pu débarrasser le chlorure de trichloracétyle, le premier bouillant à 110° et le chlorure acide bouillant à 118°, j'en ai déterminé la teneur en dosant le phosphore à l'état de pyrophosphate de magnésie. J'ai ainsi trouvé que 1^{gr} du chlorure acide, préparé et employé dans les essais suivants, retenait $7^{mgr},9$ d'oxychlorure.

Dans un premier cycle j'ai déterminé la quantité de chaleur développée par l'action du chlorure de trichloracétyle sur l'eau; cette décomposition ne s'effectue bien qu'en présence d'un volume d'eau limité. On arrive à de bons résultats en maintenant le chlorure acide dans le tube qui a servi à le peser au sein même du calorimètre; de la sorte, le chlorure acide n'a le contact de l'eau que par sa couche supérieure, circonstance favorable à la promptitude et à la régularité de la réaction.

Expérience n° I.

1,899 chlorure — 0,015 chlor. phosphore = 1,884 chlorure acide.

Température observée		0,315
» corrigée	0,315 — 0,00636	= 0,309

1,884 de chlorure acide a élevé 1^{kg} d'eau de 0,309 vers 17°; les autres pièces du calorimètre valaient, réduites en eau, 14^{gr}, d'où

$$1014 \times 0,309 = 313,326.$$

On voit ainsi que la décomposition du chlorure de trichloracétyle, dont l'équivalent est 182 en présence de l'eau, dégage $30^{Cal},26$.

Expérience n° II.

Chlorure acide employé	0,630
Ascension thermométrique.	0°, 103 vers 17°

On trouve ainsi, en effectuant les calculs, 30^{Cal}, 17.

La moyenne de ces deux essais est 30^{Cal}, 21. Or, la réaction qui se passe dans le calorimètre est

$$C^4Cl^3O^2Cl + H^2O^2 + xAq = C^4HCl^3O^4 + HCl + xAq,$$

fournissant l'acide trichloracétique en dissolution dans l'eau, ainsi que l'acide chlorhydrique ; or, en se dissolvant dans l'eau, $1^{éq}$ d'acide chlorhydrique dégage 17,430 (Berthelot) et $1^{éq}$ d'acide trichloracétique dégage 2,900 (Louguinine) ; abstraction faite de la chaleur dégagée par cette double dissolution, le chlorure acide en présence de l'eau dégage la quantité de chaleur suivante :

$$30,21 - 17,43 - 2,9 = 9,88,$$

appartenant à la réaction

$$C^4Cl^3O^2Cl + H^2O^2 = C^4HCl^3O^4 + HCl,$$

les corps étant supposés isolés.

Cette première donnée acquise, on a fait réagir dans le calorimètre le chlorure de trichloracétyle sur l'alcool absolu ; la réaction étant accompagnée d'un violent dégagement de chaleur, l'expérience doit se faire avec les plus grandes précautions. J'ai bien réussi en pesant le chlorure acide dans un petit tube fermé par un bout et présentant à l'autre extrémité une pointe effilée ; ce petit tube est placé debout dans un autre contenant l'alcool et dont la paroi inférieure a été préalablement amincie par soufflage en deux points opposés, afin d'en faciliter la rupture ultérieure. Ce tube-enveloppe, scellé à la lampe, est attaché à l'aide d'un fil de platine implanté dans un bouchon

de liège, puis enfin plongé dans le calorimètre; lorsque la température du thermomètre est stationnaire, on retourne l'ensemble des deux tubes, ce qui provoque le mélange des deux liquides et leur réaction; on brise alors les tubes et l'on note la température.

On a mesuré d'autre part la chaleur dégagée par la dissolution du même poids d'alcool absolu (6^{cc}) dans 1^{kg} d'eau à la même température :

	I.	II.
Température finale.	16,54	16,48
» initiale	17,28	16,22
Différence. . .	0,26	

On a constaté aussi que l'éther trichloracétique, étant insoluble dans l'eau, n'exerce aucune influence appréciable sur la température du thermomètre dans les conditions de l'expérience.

Expérience n° I.

Chlorure acide employé.	1,755
Différence de température, abstraction faite de l'influence de la dissolution de l'alcool absolu dans l'eau	0,273
Masse calorimétrique.	1014

On trouve par le calcul $28^{Cal},70$.

Expérience n° II.

Chlorure acide.	1,434
Différence de température	0,220

On trouve $28^{Cal},31$.

La moyenne des deux essais ci-dessus est de $20^{cal},50$.

On sait que la chaleur de dissolution de l'acide trichloracétique est 2,9; celle de l'acide chlorhydrique 17,43, et que le chlorure de trichloracétyle dégage 9,88, s'il était

simplement décomposé en acides trichloracétique et chlorhydrique d'après les expériences précédentes; ainsi, la formation de l'éther trichloracétique, tous les produits de la réaction étant supposés isolés, comme l'indique la formule

$$C^4Cl^3HO^4 + C^4H^4H^2O^2 = C^4H^4C^4HCl^3O^4 + H^2O^2,$$

est représentée par une quantité de chaleur C donnée par la relation

$$C = 28,50 - 17,43 - 2,9 - 9,88 = -1^{Cal},70,$$

valeur très voisine de la chaleur de formation de l'éther acétique — 2,0 déterminée par M. Berthelot (1).

On se rend ainsi compte des différences de vitesse que présente l'éthérification de l'alcool traité par l'acide trichloracétique d'nn côté et de l'autre par l'acide acétique. Si l'on rapproche de ces faits l'éthérification instantanée que produit l'acide azotique concentré, on comprendra que les réactions chimiques se produisent ici encore d'autant plus facilement que la chaleur dégagée est plus considérable.

SECONDE MÉTHODE : SAPONIFICATION DE L'ÉTHER TRICHLORACÉTIQUE PAR LA POTASSE.

On obtient ainsi un contrôle de la première méthode; l'éther trichloracétique jouit, en effet, de la propriété d'être décomposé très rapidement à la température ordinaire par les alcalis concentrés. On arrive avec quelques tâtonnements à obtenir une solution de potasse suffisamment concentrée pour déterminer la décomposition de l'éther trichloracétique en alcool et trichloracétate de potasse; en dosant l'alcali libre, j'ai constaté par le titrage

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LX, p. 344; 1876.

alcalin que 1,187 sur 1,202 d'éther employé ont été saponifiés; l'éther utilisé pour ces recherches a été rectifié trois fois et distillait à + 164°.

La réaction de la potasse dissoute sur l'éther trichloracétique fournit une matière solide, blanche, formée d'une foule de cristaux fibreux enchevêtrés de trichloracétate neutre de potasse.

On pèse alors un certain poids d'éther trichloracétique contenu dans un petit tube percé d'un seul côté et placé ensuite dans un second tube plus gros et contenant un poids connu de la même solution de potasse; le gros tube est alors scellé à la lampe; ce système refroidi, maintenu par un gros fil de platine de poids connu, implanté dans un bouchon de liège, est plongé dans l'eau du calorimètre.

On a préalablement déterminé la quantité de chaleur dégagée par la solution de potasse employée, agissant sur la même quantité d'eau contenue dans le calorimètre; on a vu ainsi que 1^{gr} de cette solution de potasse déterminait une ascension thermométrique de $0°,0211$, moyenne de trois essais :

$$\begin{matrix} {}^{0} \\ 0,0201, \\ 0,0224, \\ 0,0209. \end{matrix}$$

Expérience n° I.

Potasse	4,625
Éther	0,910
Température finale	15,08
» initiale	14,89
Action de la potasse	$0,19 - 0,0201 \times 4,625 = 0,098$
Valeur en eau du calorimètre	1014^{gr}
Equivalent de l'éther	191,5

On trouve

20,95.

Expérience n° II.

Potasse	4,459
Éther	1,058
Température finale	15,13
» initiale	14,93

On a trouvé

20,18.

Une troisième expérience a donné

20,27,

et une quatrième

21,5.

La moyenne de ces quatre essais est de

20,72;

or on sait que la chaleur de neutralisation du trichloracétate de potasse est 14,23 (Louguinine), chiffre que j'ai vérifié.

Nous avons ainsi :

Chaleur de dissol. de l'acide trichloracétique (Louguinine)	2,9
» de l'alcool par l'eau (Berthelot)	2,55

La chaleur de formation C de l'éther trichloracétique est donc

$$C = 14,23 + 2,9 + 2,55 - 20,72 = 1,04,$$

valeur bien voisine de — 1,70 obtenue par la première méthode; l'écart observé peut être attribué à la présence de l'oxychlorure de phosphore dont il a été impossible de débarrasser le chlorure de trichloracétyle.

POUVOIR CALORIFIQUE DU GAZ D'ÉCLAIRAGE;

PAR M. AIMÉ WITZ.

La recherche du pouvoir calorifique d'un gaz spécialement destiné à l'éclairage serait peu justifiée, si ce gaz n'était employé concurremment à produire de la chaleur et du travail. C'est, il est vrai, une application nouvelle des gaz de la houille, bien qu'elle soit énoncée déjà dans le brevet de Philippe Lebon; mais il est permis de croire aujourd'hui que l'avenir du gaz est bien plus assuré pour le chauffage et la production de la force motrice que pour l'éclairage. L'étude des propriétés calorifiques de cet agent présente donc un intérêt considérable.

La question est cependant intacte.

Je ne connais point, en effet, de détermination expérimentale précise du pouvoir calorifique du gaz d'éclairage.

On trouve bien dans le *Traité de l'éclairage au gaz d'Accum* (1) l'indication d'une expérience ayant pour objet de mesurer « la force qualifiante d'une quantité donnée de gaz au charbon »; mais cette épreuve est grossière. Elle consiste à brûler le gaz sous un récipient renfermant un poids connu d'eau distillée et à observer l'élévation de température produite par la combustion d'un volume déterminé de gaz; 1590^{cc} de gaz produiraient, d'après l'auteur de ces recherches, une variation de 10° pour 1590^{gr} d'eau : le pouvoir calorifique par mètre cube serait donc de 10000^{cal}.

(1) Traduction françoise; Paris, 1816, p. 145.

Ce nombre est manifestement trop élevé : la même méthode, appliquée du reste à l'hydrogène, conduisit à lui attribuer un pouvoir de 5000^{cal} par mètre cube, au lieu de 3000^{cal}.

Un physicien allemand, M. F. Fischer (1), a recouru dernièrement au même procédé pour déterminer la valeur relative des brûleurs à gaz, et un ingénieur distingué de la Compagnie parisienne, M. Lefebvre (2), vient de publier les résultats de quelques essais analogues : d'après le premier, il faudrait, dans les conditions pratiques les plus satisfaisantes, dépenser au moins $27^{lit},600$, pour échauffer 1^{kg} d'eau de 0° à 100°; d'après le second, la dépense minimum serait de $31^{lit},884$. La chaleur utilisable dans les foyers à gaz serait donc égale tout au plus à 3600^{cal} par mètre cube. Si le coefficient de rendement du brûleur et de la chaudière était connu, on pourrait déduire de ce chiffre le pouvoir calorifique réel du gaz d'éclairage : mais ce serait un moyen d'évaluation bien détourné et partant fort inexact.

Aucune autre détermination expérimentale n'a été publiée à ma connaissance.

Tous ceux qui se sont occupés de la question ont généralement *calculé* le pouvoir calorifique du gaz d'après sa composition moyenne, en se bornant à tenir compte de ses éléments principaux : hydrogène, formène, éthylène, butylène, oxyde de carbone, acide carbonique et azote. Ils ont abouti aux valeurs les plus diverses.

---

(1) *Chemische Technologie der Brennstoffe*, p. 287, et *Dingler's Journal*, t. CCXLIV, p. 381; août 1883.

(2) Conférence sur les *Applications industrielles du Gaz*, faite au Conservatoire des Arts et Métiers, le 2 mars 1884.

		Calories par mètre cube.
MM.	Grashof (1)	6000
	Rühlmann (2)	6390
	Devillez (3)	6100
	Resal (4)	9054
	Schöttler (5)	6000
	Slaby (6)	4875
	G. Richard (7)	8000

J'ai moi-même (8) indiqué 5520^{cal}.

M. Dugald Clerk (9), qui a acquis une grande autorité dans ces questions, estime à 504888 et 489268 pieds-livres par pied cube l'équivalent mécanique du gaz de Manchester et de Londres, ce qui correspond à 5640^{cal} et 5372^{cal} par mètre cube.

On était convenu d'admettre pour valeur moyenne un pouvoir calorifique de 6000^{cal} : M. Tresca a pris ce nombre pour base des calculs par lesquels il a établi en 1861 le coefficient de rendement des moteurs à gaz.

Ce chiffre paraissait répondre à la composition du gaz épuré, fourni généralement par les usines, d'après les conditions du cahier des charges de la ville de Paris, que toutes les municipalités reproduisent dans leurs contrats.

On se contentait de cette approximation parce que, sans

(1) *Ankang zu Redtenbacher's Resultaten*, Heidelberg, 1875, p. 538.

(2) *Handbuch der Mechanischen Wärme Theorie*, Brunswig, 1880, t. II, p. 533.

(3) *Traité de la Chaleur*, Mons, 1881, t. I, p. 194.

(4) *Traité de Mécanique générale*, Paris, 1876, t. IV, p. 446.

(5) *Die Gas Maschine*, Leipzig, 1882, p. 80.

(6) *Dingler's Journal*, 21 novembre 1883.

(7) *Les moteurs à gaz*, Paris, p. 29; 1885.

(8) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXX, p. 289 à 358; 1883 (*Étude sur les moteurs à gaz tonnant*).

(9) *On the Theory of the Gas Engine*, Londres, 1882, p. 14.

doute, on supposait qu'il n'y avait pas lieu de chercher à connaître plus exactement le pouvoir calorifique d'un gaz complexe, essentiellement variable dans sa composition.

Nous verrons cependant que les variations de ce gaz ne sont pas aussi considérables qu'on affectait de le dire, et qu'il y avait lieu de mesurer sa chaleur de combustion, en s'entourant de toutes les précautions qui assurent le succès de ce genre de déterminations.

Le résultat de nos recherches est très inférieur au chiffre de 6000^{cal} : nos conclusions sont, par conséquent, à l'avantage des moteurs à gaz, dont le coefficient d'utilisation devra être sensiblement relevé.

I.

MÉTHODE CALORIMÉTRIQUE.

Jusqu'à ces derniers temps, on mesurait les chaleurs de combustion des gaz, en déterminant leur combustion progressive dans des enceintes métalliques, disposées au sein d'un calorimètre et munies de longs tubes de dégagement contournés en forme de serpentin. Ces procédés étaient extrêmement laborieux et ils comportaient des causes d'erreur que M. Berthelot a corrigées, avec la sûreté de méthode qui caractérise ce maître, en instituant un mode opératoire nouveau, très direct, extrêmement rapide, dans lequel les corrections sont absolument sûres : il consiste à provoquer la combustion instantanée d'un mélange tonnant dans une bombe, plongée dans l'eau d'un calorimètre, dont on mesure très exactement l'élévation de température. Cette méthode est connue : elle a été décrite avec les plus grands détails par M. Berthelot dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXIII, page 160; 1881.

L'exactitude des procédés par détonation n'est limitée que par le poids très réduit de gaz sur lequel on est obligé

d'opérer : le volume de la bombe calorimétrique ne peut, en effet, guère dépasser 250cc, de sorte que l'on soumet à l'expérience au plus quelques décigrammes de mélange (1). Le dégagement de chaleur qui accompagne la combustion est faible, ce qui permet de supprimer les pertes par refroidissement, ou du moins de les évaluer très rigoureusement; mais, en passant à la chaleur de combustion par équivalent ou par mètre cube, on est exposé à multiplier les erreurs commises. Cet inconvénient de la méthode est facilement atténué, il est vrai, par la répétition des expériences, qui peuvent se succéder avec une rapidité remarquable.

Le procédé de M. Berthelot convenait parfaitement à la recherche du pouvoir calorifique du gaz d'éclairage; je l'ai adopté dans ses grandes lignes, sans modification importante.

Quelques changements de détail m'ont été imposés par la nature même des expériences essentiellement pratiques que j'entreprenais.

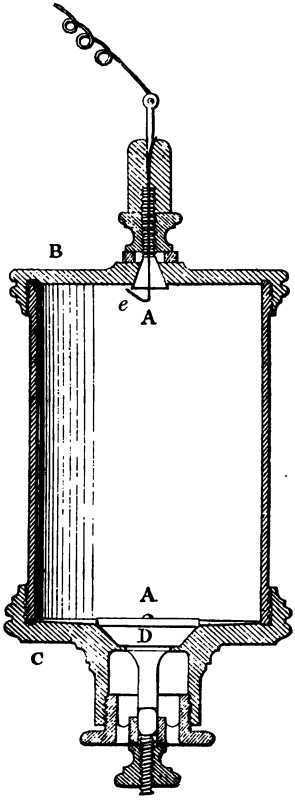
Ainsi, M. Berthelot calcule la quantité des gaz brûlés d'après le poids des produits de la combustion; cette manière de faire est assurément la plus correcte, mais elle ne peut être suivie que dans un laboratoire parfaitement outillé, attendu qu'elle exige l'emploi d'une pompe à mercure, combinée avec l'eudiomètre de Regnault. Je devais chercher à simplifier les manœuvres accessoires de l'expérience, de manière que l'on pût la reproduire facilement et rapidement : j'ai donc supprimé l'introduction et l'extraction des gaz par la pompe, en construisant une bombe d'un modèle nouveau, qui se prête à toutes les opérations de remplissage sur la cuve à mercure.

La *fig.* 1 représente cette bombe en demi-grandeur

(1) M. Berthelot, en opérant à une pression supérieure à l'atmosphère, a doublé et même triplé le poids des gaz soumis à la combustion.

d'exécution. Elle est formée d'un cylindre d'acier AA de 60^{mm} de diamètre intérieur, sur moins de 2^{mm} d'épaisseur : sa hauteur mesure 90^{mm}, ce qui lui donne une capacité d'environ 255^{cc}. Deux couvercles B et C sont vissés sur le

Fig. 1.



cylindre et en effectuent la fermeture hermétique; le couvercle supérieur B porte l'excitateur d'étincelle e; le couvercle inférieur C est muni d'une soupape autoclave D, qui débouche dans un ajutage cylindrique de 27^{mm} de diamètre. Ce second couvercle présente une déclivité de la

circonférence au centre, de manière à faciliter l'écoulement complet du mercure par l'ouverture centrale. Toutes les surfaces sont nickelées; le poids de l'acier et du nickel ont été relevés par le constructeur, de manière à permettre l'évaluation par le calcul du poids de l'appareil *en eau*. Je suis heureux de pouvoir rendre hommage ici à la perfection avec laquelle M. Démichel, successeur de M. Salleron, a exécuté cette bombe, qui a subi un très grand nombre de détonations sans perdre son étanchéité parfaite; le nickel seul sera à renouveler, car il est corrodé légèrement par les acides azotique et sulfurique produits dans la combustion du gaz (1) : une couche d'or aurait résisté aux acides, mais elle eût été détruite par amalgamation, puisque toutes les opérations étaient exécutées sur le mercure.

Le calorimètre destiné à recevoir la bombe mesure 100^{mm} de diamètre sur 200^{mm} de hauteur : il faut 1^{lit} d'eau pour noyer la bombe, qui est disposée sur un siège très léger de laiton. Je ferai observer que le métal est *entièrement immergé* : c'est là un avantage précieux, dont je n'ai pas à faire ressortir l'importance.

L'agitation de l'eau s'opère par un agitateur hélicoïdal, analogue à celui de M. Berthelot : il mêle parfaitement les couches du liquide et assure une lecture très correcte des températures.

Le thermomètre dont je me sers est très sensible, quoiqu'un peu lourd : chacune de ses divisions, espacées de 1^{mm} environ, correspond à $0°,01502$. A l'aide d'un viseur, il est facile de diviser au jugé chaque intervalle au dixième, ce qui permet d'apprécier le millième et demi de degré.

(1) D'après M. Boussingault, un moteur à gaz d'un cheval produit près de 10^{gr} d'acide sulfurique, en douze heures de travail, avec le gaz le mieux épuré.

Cet instrument, dont le calibrage a été trouvé excellent, a été construit par M. Démichel.

Le remplissage de la bombe s'effectue sur la cuve à mercure, comme on le fait pour une éprouvette ; le gaz y est introduit par l'intermédiaire d'un tuyau de caoutchouc, sous la pression déterminée par l'immersion d'une cloche auxiliaire. Grâce à la forme conique du fond de la bombe, celle-ci se vide complètement de mercure et se remplit entièrement du mélange tonnant, à une pression légèrement supérieure à celle de l'atmosphère : on rétablit l'égalité en desserrant légèrement la soupape pendant un instant très court, de manière à livrer une issue à l'excès de gaz.

Le mélange tonnant peut être fait sur la cuve à mercure, dans la cloche auxiliaire, ou bien sur une cuve à eau voi-

Fig. 2.

sine, dans un récipient de grande capacité. L'ampoule de verre *a*, de la *fig.* 2, m'a permis d'effectuer le dosage du gaz avec non moins de facilité que d'exactitude : la pointe effilée qui la termine à la partie inférieure limite à moins de 15^{mmc} près l'erreur de jauge qu'on peut commettre sur un volume de 100^{cc}. L'ampoule *b*, destinée aux mélanges

qui se font sur la cuve à eau, mesure 200^{cc} et n'est pas moins exacte que la première, bien que le diamètre de la partie étirée soit un peu plus considérable. La forme de ces jauges m'a paru devoir être signalée au lecteur, car elle donne des garanties que la jauge à coulisse de Gay-Lussac ne saurait assurément fournir; je la crois nouvelle du reste.

II.

DÉTERMINATION DES CONSTANTES.

Les constantes à déterminer sont : la valeur en eau du calorimètre, de ses accessoires, du thermomètre et de la bombe, et la capacité de la bombe et de la jauge d'eau.

Voici dans leur ordre les résultats de ces recherches préliminaires :

1° *Calorimètre et accessoires.*

Poids du calorimètre, y compris siège (1) et borne, en laiton	213^{gr},65
Chaleur spécifique du laiton	0,09391
Poids de l'agitateur, en bronze	155^{gr},41
Chaleur spécifique du bronze	0,09900

	gr
Poids du calorimètre en eau	20,064
Poids de l'agitateur en eau	15,386
Poids total	35,450

Une série d'expériences directes conduisit à attribuer à ces pièces diverses une valeur totale en eau de 34^{gr},900. Cette différence en moins était à prévoir, car, ainsi que Regnault l'a fait observer en maintes circonstances, les valeurs calculées sont toujours supérieures aux valeurs ob-

(1) Il s'agit du siège de la bombe dans le calorimètre; il est complètement immergé dans l'eau.

servées : à l'exemple de cet illustre physicien, j'ai adopté la valeur calculée, qui diffère du reste très peu de la valeur observée.

2° *Bombe.*

La bombe pèse $680^{gr},130$; ce poids doit être décomposé et estimé en eau comme il suit :

	Poids.	Chaleur spécifique.	Valeur calculée en eau.
	gr		gr
Acier.....	648,000	0,1185	76,788
Nickel.....	27,510	0,11095	3,052
Platine, ivoire, ébonite, etc.....	4,620	0,1450	0,670
		Poids total....	80,510

La capacité calorifique moyenne de la bombe est donc de 0,11837.

Ce chiffre a pu être contrôlé par un essai direct, effectué sur les diverses pièces démontées; j'ai trouvé 0,1182. Comme ci-dessus, la valeur calculée est un peu supérieure, mais l'erreur du produit total n'atteint pas $0^{gr},150$.

3° *Thermomètre.*

L'unique thermomètre dont je me suis servi est à échelle arbitraire : il porte 664 divisions. Son zéro correspond à $10°,132$, et le numéro 664 à $20°,104$; la division vaut donc $0°,015018$.

Ces chiffres ont été déterminés par comparaison avec un étalon, dont le zéro déprimé et le point 100 avaient été observés d'abord avec le plus grand soin : une courbe de comparaison fut construite en relevant un grand nombre d'indications simultanées des deux instruments et en portant les degrés de l'étalon en abscisse et les divisions du thermomètre calorimétrique en ordonnée. L'allure de

cette courbe a témoigné de l'excellent calibrage des deux colonnes thermométriques : c'était très exactement une ligne droite. Ce procédé permet de vérifier un calibrage par un autre.

Les données calorimétriques de ce thermomètre sont les suivantes :

		Chaleurs spécifiques.	Poids en eau.
	gr		gr
Poids du mercure.....	31,59	0,03332	1,052
Poids du verre du réservoir.....	8,85	0,19768	2,155
Poids du verre de la tige jusqu'au zéro.....	2,05		
Poids total.....			3,207

La valeur en eau, jusqu'au niveau du zéro, est donc de $3^{gr},21$.

L'observation directe a donné $2^{gr},95$; mais les expériences d'après lesquelles cette moyenne a été établie sont peu concordantes, et, de fait, il n'est pas d'expérience plus difficile et plus délicate que celle qui a pour objet de mesurer la valeur thermique d'un thermomètre; au reste, la différence est faible.

J'ai adopté pour formule thermique de ce thermomètre $p = 3,210 + 0,0135\,n$, n désignant le nombre de divisions immergées dans l'eau à partir de la division zéro; cette formule a été calculée d'après les données qui précèdent, par évaluation du poids de la tige pour chaque division.

Je ferai remarquer d'une manière générale que les valeurs en eau adoptées pour base de ces recherches sont toutes supérieures aux valeurs fournies par l'observation directe : on n'aurait donc aucun droit de les supposer trop faibles, car elles pécheraient plutôt par excès que par défaut; toutefois l'excès, si excès il y a, ne serait qu'une fraction minime de la valeur totale.

4° *Capacité de la bombe.*

Elle a été déterminée par une pesée de mercure.

Poids total de la bombe, remplie de mercure à 6°,6, avec correction de la poussée....	4167^{gr},53
Poids de la bombe.....	681^{gr},13
Poids net du mercure. ...	3486^{gr},40
Volume du mercure à 6°,6...	13,579
Densité du mercure à 6°,6..... ...	256^{cc},73
Capacité de la bombe à 15°.....	256^{cc},80

5° *Capacité de la fiole de jauge d'eau.*

Au lieu de peser l'eau, M. Berthelot en mesure le volume à l'aide de fioles jaugées : j'ai suivi cet exemple.

La capacité de la fiole d'un litre employée dans le cours de mes recherches a été déterminée une première fois à la balance : on a établi d'abord la tare du vase plein d'eau jusqu'au repère de jauge, à une température connue; puis, le liquide ayant été déversé jusqu'aux dernières gouttes, l'équilibre a été reproduit au moyen de poids marqués.

Température.	Poids d'eau.
°	gr
10,4.....	1000,103
16,8.....	999,447
22,5.....	998,474

Ces chiffres ont servi à construire une courbe d'interpolation sur laquelle on lisait les poids d'eau correspondant à une température quelconque, comprise entre les limites des pesées.

Les constantes que nous venons de déterminer ont été modifiées quelque peu dans le cours de ce travail, par suite des réparations ou des perfectionnements qui se sont im-

posés; ainsi, le poids du calorimètre a passé de 213^{gr},65 à 215^{gr},81; mais les valeurs diverses des constantes ont toujours été mesurées avec le même soin et, à cet égard, toutes les expériences dont nous allons présenter les résultats offrent les mêmes garanties d'exactitude et de précision.

III.

EXPÉRIENCES DE CONTRÔLE.

Toute application d'une méthode et d'un appareil nouveaux doit être contrôlée : on opère ce contrôle en soumettant à l'expérience une substance pour laquelle le problème dont on cherche la solution soit déjà résolu par des travaux antérieurs. L'identité des résultats permet d'affirmer la valeur de la méthode et l'exactitude des chiffres sur lesquels se base le calcul des données fondamentales de l'expérience.

Bien que ni l'idée, ni le mode opératoire de mes expériences ne fût absolument nouveau, j'ai cru nécessaire d'en faire l'épreuve, pour déterminer le degré d'approximation qu'on peut atteindre, et surtout pour vérifier les constantes introduites dans les calculs.

Je me suis adressé à cet effet aux gaz de la pile; leur pouvoir calorifique est depuis si longtemps l'objet des recherches des physiciens, qu'on peut le considérer comme mieux connu que tout autre. Ce n'est pas à dire que tous les résultats publiés soient concordants; mais les divergences que nous relèverons nous donneront la mesure de ce qu'on peut attendre d'une méthode calorimétrique quelconque en cette matière si délicate.

Voici, dans leur ordre chronologique, les résultats des recherches faites par les maîtres les plus éminents, pour déterminer cette importante donnée :

	Date.	Chaleur de combustion. Cal	Conditions.
Andrews (1).....	1845	33,808	A volume constant
Favre et Silbermann (2).	1845	34,462	A pression constante
Thomsen (3).....	1872	34,103	»
Von Than (4).....	1877	33,853	A volume constant
Schuller et Wartha (5) .	1877	34,501	A pression constante
Berthelot (6).....	1881	34,500	»

Ces nombres sont exprimés en calories et rapportés à l'équivalent : il est facile d'établir la valeur commune *à volume constant* qui ressort de ces chiffres, grâce à la formule bien connue de M. Berthelot (7),

$$Q_p = Q_v + 0,5424\,(n - n') + 0,002\,(n - n')\,T;$$

elle donne

$$Q_p = Q_v + 0,286.$$

Les valeurs trouvées par MM. Favre et Silbermann, Thomsen, Schuller et Wartha et Berthelot sont donc égales respectivement à 34,176; 33,817; 34,215 et 34,214, et la moyenne générale à volume constant est de $34^{cal},014$.

Or, voici les résultats que j'ai obtenus en opérant à vo-

---

(1) *Poggendorff Annalen*, t. LXXV; 1848.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIV; 1852.

(3) *Poggendorff Annalen*, t. CXLVIII.

(4) *Wiedemann Annalen*, t. XIII; 1881.

(5) *Ibid.*, t. II; 1877 : le chiffre exact auquel ces physiciens ont été conduits est $34^{cal},126$, mais il est exprimé en fonction d'une unité qui équivaut à $1^{cal},011$.

(6) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXIII; 1881.

(7) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 114. Les volumes n des composants et n' du composé sont rapportés à l'unité ordinaire, $22^{lit},32$ à 0° et 760^{mm}.

lume constant sur les gaz de la pile, produits par électrolyse d'eau distillée rendue conductrice par l'acide phosphorique, suivant le procédé de M. Mascart; ces gaz étaient lavés à l'acide sulfurique concentré, puis saturés de vapeur d'eau; le produit de leur combustion se liquéfiait donc entièrement dans l'opération. Citons les résultats avant d'entrer dans le détail des expériences :

	Nombre d'expériences.		Chaleur de combustion à volume constant.
			Cal
	5		34,344
	4		34,127
	6		34,222
	5		34,188
	4		34,312
	3		34,010
	2		34,085
	2		34,073
	4		34,237
	2		34,064
Total...	37	Moy.	34,165

Les résultats les plus divergents présentent une différence de $0^{Cal},334$; l'erreur moyenne est égale à $\pm 0^{Cal},032$. La valeur moyenne à adopter est donc comprise entre $34^{Cal},133$ et $34^{Cal},197$; ce dernier chiffre est très voisin de celui qu'a admis M. Berthelot.

En acidulant l'eau par l'acide sulfurique, on obtient des gaz moins purs, car ils contiennent un peu d'ozone : on évite la formation des degrés d'oxygénation supérieurs de l'hydrogène en opérant à 20°, et en commençant l'électrolyse quelque temps avant de recueillir les gaz. Les résultats sont du reste comparables aux précédents.

Nombre d'expériences.		Chaleur de combustion à volume constant.
		Cal
3		34,041
3		34,165
2		34,207
Total.. . 8	Moy.	34,138

Erreur moyenne : $\pm 0^{Cal},055$.

La valeur à adopter ne dépasserait donc pas $34^{Cal},193$, et serait certainement supérieure à $34^{Cal},083$.

Ces résultats témoignent en faveur de la méthode; ils sont très voisins de la moyenne générale et l'écart qui existe entre les valeurs extrêmes est peu considérable; nous sommes donc autorisés à produire avec confiance le résultat de nos recherches.

Exposons rapidement les données d'une détermination, afin de montrer la marche à suivre et les calculs effectués pour chaque série d'expériences : les chiffres ci-dessous sont extraits de mon journal de laboratoire.

Les gaz de la pile, fournis par le petit appareil d'électrolyse de M. Bunsen, sont reçus dans une cloche après avoir traversé d'abord une couche d'acide sulfurique concentré, puis un petit laveur à eau : es gaz sont saturés de vapeur d'eau par ce dernier lavage, mais on s'assure mieux encore de cette condition indispensable en humectant à l'avance les parois de la cloche. Les gaz recueillis de la sorte sont très purs; leur combustion est si complète que le choc du mercure contre le fond d'un eudiomètre le brise infailliblement, quelle que soit l'épaisseur de ses parois (1). On les introduit dans la bombe, comme on le

(1) La présence de la moindre trace d'air se trahit à l'ouverture de la

ferait dans une éprouvette renversée sur la cuve à mercure : on établit la pression atmosphérique en ouvrant une issue à l'excès du gaz et la bombe est portée dans le calorimètre. La température du mercure est notée au dixième de degré : c'est la température du mélange tonnant.

Il faut suivre pendant quelque temps les variations spontanées de température de l'eau du calorimètre.

10 *janvier* 1885.

Temps. m s	div
0.	191,7
0.30.....	»
1.	»
1.30.....	»
2.	191,8

L'étincelle jaillit et la détonation a lieu, avec un bruit sec, à peine perceptible : continuons d'observer le thermomètre, à l'aide du viseur, qui grossit considérablement les divisions de la colonne.

Temps. m s	div
2.30.....	219,0
3.	220,0
3.30.....	220,1
4.	220,0
4 30.	219,9
5.	»
5.30.....	219,8
6.	219,7
6.30.	»
7.	219,6

L'observation est achevée.

bombe par une odeur nitreuse, qui suffit pour faire rejeter une expérience douteuse.

Le thermomètre s'est élevé par suite de la combustion de $28^{div},3$; mais ce chiffre est à corriger. En effet, dans la période initiale, nous avons constaté un gain de $0^{div},05$ par minute; dans la période finale, une perte de $0^{div},17$; le maximum s'est établi après une minute et demie. Pendant une demi-minute la perte a donc été de

$$\frac{0,17 - 0,05}{4} = 0,03;$$

pendant la minute suivante, elle a atteint 0,17; le total est égal à 0,20 et la variation à inscrire est de

$$28^{div},3 + 0,2 = 28^{div},5,$$

soit de $0^{\circ},428$.

La moyenne de cinq expériences semblables est donnée par le Tableau ci-dessous, qui résume la série du 10 janvier :

Température de la jauge d'eau.....	$13^{\circ},8$
Température initiale.....	13,970
Température finale.....	14,398
Variation δ corrigée, $28^{div},47$.....	$0^{\circ},428$
Nombre de divisions immergées.....	138,
Température du gaz.....	$14^{\circ},4$
Pression atmosphérique.....	$745^{mm},636$

Calculons le poids p des gaz de la pile, soumis à l'expérience : leur volume est celui de la bombe (soit $256^{cc},8$), et leur poids spécifique moyen $= 0,5355$

$$p = \frac{0,2568 . 0,5355 . (745,636 - 12,220)}{760 . (1 + 2 . 14,4)} = 0^{gr},126.$$

Quelle est la masse totale réduite en eau de tous les appareils?

	gr
Masse du calorimètre, de ses accessoires et de la bombe.....	115,960
Masse du thermomètre immergé	5,073
Masse de l'eau à 13°,8.....	999,835
Total...	1120,868

La chaleur dégagée est donc égale à

$$1120,868.0,428 = 0^{Cal},4793$$

pour $0^{gr},126$ de gaz soumis à la combustion; pour 9^{gr}, elle sera égale à $34^{Cal},237$.

Nous négligeons deux quantités : 1° la masse en eau des 126^{mgr} de gaz; 2° la chaleur latente de la vapeur d'eau non condensée, par suite de la variation de température de 13°,970 à 14°,398, car les gaz, qui étaient saturés à 13°,970, ne le sont à 14°,398 qu'aux dépens de la vapeur formée dans la combustion.

Il importe de se rendre compte de l'erreur qui a été commise de ce double chef; d'une part, nous avons négligé de tenir compte en réalité de 51^{mgr} d'eau; de l'autre, nous perdons environ $\frac{1}{1000}$ de calorie-gramme, en laissant échapper à la condensation une fraction de milligramme de vapeur d'eau. En somme, le résultat final doit être augmenté de moins de 2 calories-grammes; c'est une quantité absolument négligeable, qui élève notre moyenne à $34^{Cal},167$ au lieu de $34^{Cal},165$.

Ces calculs présenteront, je l'avoue, un médiocre intérêt pour le lecteur; mais il était nécessaire de les produire, ne fût-ce que pour témoigner de la rigueur des expériences.

IV.

POUVOIR CALORIFIQUE MOYEN A VOLUME CONSTANT DU GAZ D'ÉCLAIRAGE.

La description qui vient d'être donnée de nos expériences de contrôle nous dispensera d'insister, désormais, sur le mode opératoire suivi dans nos recherches, et nous pourrons exposer sans plus de détails les résultats auxquels nous avons été conduit.

Qu'on nous permette seulement d'indiquer les calculs auxquels donne lieu chaque série de déterminations : prenons pour exemple nos expériences du 10 novembre 1884, sur le gaz de Lille, mêlé de 6 volumes d'air saturé.

Température de la jauge d'eau	13°,4
Variation δ corrigée, $10^{div},83$	0°,1627
Nombre de divisions immergées	120,
Température des gaz	15°,0
Pression atmosphérique	$776^{mm},2$
Poids calculé en eau	$1120^{gr},859$
Chaleur dégagée	$0^{Cal},1824$

Un volume de gaz d'éclairage, égal au $\frac{1}{7}$ du volume de la bombe, a subi la combustion, sous la température et la pression indiquées ci-dessus; il s'agit de passer au mètre cube, à la température de zéro et sous la pression normale; il vient

$$q = \frac{760}{776,2}\left(\frac{1+\alpha.15}{1}\right)\frac{7.1000}{0,2568}\,0,1824 = 5136^{cal}.$$

Remarquons encore que ce chiffre correspond à une combustion avec condensation de toute la vapeur d'eau formée.

Le gaz employé était prélevé en mon laboratoire de Phy-

sique des Facultés catholiques; quelques essais préliminaires, poursuivis durant les premiers mois de l'année 1884, avaient témoigné d'une constance de propriétés suffisante pour permettre des recherches suivies. La densité de ce gaz était restée comprise entre 0,34 et 0,38, ainsi qu'il ressort de plus de trente déterminations faites par la méthode d'écoulement de Bunsen (1); la longueur de flamme d'un brûleur, analogue à celui de Giroux, était toujours identique; enfin, le volume des produits de la combustion du gaz dans l'eudiomètre ne paraissait point varier sensiblement. Bref, l'usine fournissait à la consommation un produit bien défini, d'un pouvoir éclairant considérable et uniforme, épuré suivant les règles de l'art, donc parfaitement comparable à lui-même et aux produits des meilleures usines. Ce point devait être établi préalablement.

Or voici le pouvoir calorifique de ce gaz, saturé de vapeur d'eau, sous le volume de 1^{mc}, à 0° et 760^{mm} de pression :

(1) Dans l'intervalle de quatre mois, la durée de l'écoulement a été comprise entre $3^{m}0^{s}$ et $3^{m}8^{s},5$.

Dates.		Température extérieure minimum.	Heure.	Pouvoir calorifique à volume constant.
		o	h	cal
1884.	26 avril	2,0	2 soir	5127
	28 »	3,6	3 »	5244
	13 mai	14,0	2 »	5371
	26 juillet	9,0	9 matin	5134
	27 octobre...	5,0	9 »	4921
	28 » ...	6,8	3 soir	5129
	30 » ...	2,0	3 »	4719
	8 novembre.	5,0	2 »	4974
	10 » .	4,0	10 matin	5136
	15 » .	— 2,0	2 soir	5307
	24 » .	0,0	9 matin	5121
	27 » .	3,2	2 soir	5078
	4 décembre.	8,4	2 »	5395
	6 » .	5,2	10 matin	5424
	15 » .	7,0	10 »	5217
1885.	17 janvier...	— 1,6	3 soir	5176
	25 » ...	— 5,9	2 »	5312
			Moyenne.....	5164

Le gaz était, dans ces expériences, mélangé de 6 volumes d'air saturé; son pouvoir calorifique a oscillé entre 4719^{cal} et 5424^{cal}; son pouvoir moyen est de 5164^{cal}. En admettant cette valeur pour les produits d'une bonne usine, on s'expose à commettre en plus ou en moins une erreur d'au plus 8 pour 100; la variation totale est de 14 pour 100.

Le pouvoir calorifique paraît indépendant de l'heure à laquelle la prise a été effectuée; cela doit être, vu le grand nombre de cornues mises en batterie dans l'usine de Lille.

Le rapprochement des températures minima de la journée ne laisse apercevoir non plus aucune relation:

c'est là un résultat voulu, obtenu, grâce à une grande surveillance, par d'habiles procédés de fabrication, qui permettent de lutter contre des condensations inégales.

Les variations de la pression atmosphérique sont absolument sans influence.

Telles sont les conclusions qui ressortent de 17 séries de déterminations, reposant sur plus de 40 détonations, réparties dans le cours d'une année.

Pour compléter et généraliser ces recherches, il fallait étudier le gaz de quelques autres usines, renommées pour la bonne qualité de leurs produits : nous nous contenterons, par une réserve bien explicable, de les désigner par les lettres de l'alphabet; sous ces symboles se cachent les noms de trois grands centres du département du Nord et d'une ville importante du royaume de Belgique :

Dates.	Usines.	cal
1884. Juillet.....	A	5348
»	B	5266
1884. Décembre.....	A	5292
»	C	5374
»	D	5472

Si l'on établissait la moyenne de ces résultats, on la trouverait un peu supérieure à celle que nous avons calculée ci-dessus ; mais on serait mal fondé à en conclure que le gaz de Lille soit moins riche que celui des villes A, B, C et D, attendu que nous avons pu être amené par un hasard heureux à recueillir un gaz d'un pouvoir calorifique exceptionnel.

Du reste, les compagnies qui éclairent nos cités fabriquent du gaz d'éclairage et non de chauffage, et les conditions photogéniques et hygiéniques qui leur sont imposées sont restrictives au point de vue purement calorifique; en effet, il me sera facile de démontrer qu'un mauvais gaz, fort mal épuré, est généralement un combustible plus

riche qu'un autre. J'en trouve la preuve dans une série d'essais, entrepris sur le gaz de l'usine A, prélevé aux différentes phases de la fabrication. Au sortir du collecteur, avant les condenseurs, le gaz avait un pouvoir de 5607^{cal}; après les condenseurs et avant le scrubber, le pouvoir n'était déjà plus que de 5535^{cal}; il tombait à 5512^{cal} après le scrubber et devenait, après épuration chimique, égal à 5292^{cal}. Cette curieuse expérience a été faite le 12 décembre, vers 3^{h} de l'après-midi; elle montre à l'évidence que la condensation et l'épuration font perdre au gaz 300^{cal} sur 5600^{cal}, soit plus de 5 pour 100 de son pouvoir calorifique.

Un autre résultat non moins intéressant ressort de ces recherches. On sait que la densité du gaz va en diminuant au fur et à mesure que la distillation de la houille s'effectue : ainsi, le gaz de la quatrième ou cinquième heure est beaucoup plus riche en hydrogène, mais par contre moins riche en carbures, que le gaz de la première heure. Le Tableau ci-dessous de la composition du gaz en volume représente assez exactement cette variation :

	C^2H^4.	Carbures absorbables par le brome.	H.	CO.	Divers.
Première heure	80	15	0	3	2
Dernière heure.....	18	0	64	10	8

Or, on admet dans la plupart des ouvrages qui traitent de la matière, que le gaz de la dernière heure, presque dépourvu de pouvoir éclairant, présente, *à volume égal,* un plus grand pouvoir calorifique, « en vertu de la plus forte proportion d'hydrogène qu'il contient ». Cette opinion est exprimée en ces propres termes dans le *Dictionnaire de Chimie pure et appliquée* de Wurtz; sir William

(1) T. I, p. 1532, article *Gaz d'éclairage.*

Siemens la partageait aussi, quand il proposait, en 1881, de fractionner la distillation pour séparer les gaz d'éclairage et de chauffage. L'erreur commise par ces savants est cependant évidente : ils ont oublié que l'hydrogène, rapporté au volume, est un combustible moins riche que les carbures d'hydrogène. Dans un gaz moyen, les trois quarts de la chaleur de combustion appartiennent aux carbures et un quart à peine à l'hydrogène, qui forme cependant la moitié du volume total : un gaz dans lequel la proportion d'hydrogène augmenterait perdrait donc de son pouvoir calorifique. Je l'ai démontré par des chiffres indiscutables dans mes *Étude sur les moteurs à gaz* (1).

L'épreuve calorimétrique confirme entièrement ces vues de la théorie. On peut produire artificiellement un gaz analogue à celui de la dernière heure en absorbant l'éthylène et le butylène par l'acide sulfurique fumant ou par le brome, à la lumière diffuse. A cet effet, M. Berthelot remplit de gaz un flacon bouché à l'émeri, dans lequel il introduit un petit tube à moitié rempli de brome, sous une couche d'eau; après agitation, il absorbe l'excès de brome par la potasse. Le gaz traité de la sorte contient environ 60 pour 100 d'hydrogène, 30 de formène et 7 d'oxyde de carbone; c'est donc bien un gaz de la dernière heure.

Est-il plus riche que le premier?

Il était facile d'en décider.

Le gaz, ayant d'abord été traité par la potasse pour le dépouiller de l'acide carbonique qu'il contient toujours, donna 5280^{cal} avec 10 volumes d'air; après avoir été traité par le brome, il ne dégagea plus que 4921^{cal}; la différence en moins était de près de 7 pour 100.

Voici enfin quelques faits qu'il convient de relever.

On avait cru constater autrefois que le contact prolongé

(1) *Loc. cit.* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXX, p. 305; 1883).

de l'eau avait pour effet de diminuer la richesse d'un gaz; j'ai voulu m'en assurer. Après cinq semaines de conservation dans un ballon hermétiquement clos, en présence de l'eau, le gaz de l'usine D avait passé de 5472^{cal} à 5468^{cal}. Cette variation est nulle.

L'enrichissement du gaz par carburation est à l'ordre du jour : le résultat de cette opération est considérable. Par simple barbotement à travers une gazoline de densité 0,678, qui bout à 54°, le gaz mélangé de 10 volumes d'air acquiert un pouvoir calorifique de 9643^{cal}; dans des conditions analogues, le même gaz non carburé ne dégageait que 5448^{cal}. Le bénéfice dépasse donc 77 pour 100. Cette action ne se continue pas, il est vrai; quand la gazoline est réduite au quart de son volume, sa densité est égale à 0,696, et elle bout à 69°; la carburation élève alors le pouvoir de 5308^{cal} à 7118^{cal}, et le bénéfice n'est plus que de 34 pour 100. Dans ces diverses expériences, la gazoline avait une température d'au plus 10°; le résultat serait meilleur évidemment à 20°, mais l'épuisement plus rapide.

Je me réserve de résumer plus loin les importantes conclusions qui se dégagent de ces chiffres.

V.

POUVOIR CALORIFIQUE DU GAZ D'ÉCLAIRAGE EN DIVERS ÉTATS DE DILUTION.

L'influence de l'état de dilution sur le pouvoir calorifique des gaz de la pile est incontestable : j'en ai déjà donné la preuve dans une Note qui a eu l'honneur d'être insérée aux *Comptes rendus hebdomadaires de l'Académie des Sciences*, à la date du 28 juillet 1884. La chaleur de combustion du gaz de la pile s'est abaissée de $34^{Cal},165$ aux valeurs suivantes :

Mélange de 1 *volume de gaz de la pile avec* 2 *volumes d'oxygène.*

Nombre d'expériences.		Chaleur de combustion à volume constant.
		Cal
2		33,761
2		34,009
4		33,579
3		34,095
3		33,381
2		33,553
Total. . 16	Moyenne.	33,729

Erreur moyenne.... 0,114

Mélange de 1 *volume de gaz de la pile avec* 2 *volumes d'acide carbonique.*

Nombre d'expériences.		Chaleur de combustion à volume constant.
		Cal
2		33,472
3		33,176
3		33,300
3		33,706
3		33,265
4		33,239
2		33,589
Total.. 20	Moyenne.	33,394

Erreur moyenne..... 0,076

La quantité de chaleur dégagée est manifestement moindre quand les gaz sont dilués au tiers, et la différence est plus accentuée avec l'acide carbonique qu'avec l'oxygène. Ce dernier fait est tout à fait caractéristique; il est

aisé de démontrer que cette diminution du pouvoir calorifique est due à une combustion incomplète. Je n'hésite pas à en assigner la cause à l'action refroidissante du gaz diluant; sous l'influence d'une paroi conductrice, ne voyons-nous pas la combustion d'un mélange tonnant cesser d'être instantanée pour devenir progressive, relativement lente, voire même incomplète, avant de devenir impossible ? Pourquoi n'en serait-il pas de même lorsque les éléments combustibles et comburants sont noyés dans une masse de gaz inertes, qui ne participent pas à la réaction, mais qui se partagent le calorique dégagé par elle ?

Il était du plus haut intérêt de rechercher si les choses se passent de même avec le gaz d'éclairage. Mes études antérieures (1) me portaient à l'affirmer, et j'avais signalé la combustion incomplète des gaz trop dilués comme une imperfection du cycle des moteurs à gaz; mais il était nécessaire de s'assurer du fait par l'observation rigoureuse des quantités de chaleur dégagées.

La combustion du gaz d'éclairage par 6 volumes d'air saturé m'a servi de terme de comparaison : j'y rapporterai toutes les observations. Dans ces conditions, la combustion est complète, ainsi qu'en témoigne l'analyse des produits; elle le serait même avec $5^{vol},5$ environ. Avec 4 volumes d'air la combustion est difficile; avec 5 volumes elle est manifestement incomplète, elle ne dégage guère que 5000^{cal} en moyenne au lieu de 5164^{cal}; avec $6^{vol},7$ et 8 volumes, la moyenne est à peu près identique. C'est donc vraiment une combustion complète et elle peut servir de type.

Mais les variations journalières du gaz m'imposaient de poursuivre parallèlement toutes les séries d'expériences comparatives : ainsi, toute détermination du pouvoir calo-

(1) Les gaz de la décharge des moteurs Otto sont quelquefois explosibles et il est toujours possible d'y constater la présence de l'oxyde de carbone à l'aide des réactifs spéciaux.

rifique d'une dilution quelconque devait être précédée de la même expérience sur le gaz, prélevé au même instant et par le même robinet, et mêlé de 6 volumes d'air. C'est ce qui a été fait.

Les résultats de ces recherches sont consignés dans le Tableau ci-dessuos :

Teneur prise pour type.	Pouvoir calorifique à vol. constant.	Teneur d'essai.	Pouvoir calorifique à vol. constant.	Perte ou gain.
	cal	vol	cal	
6 volumes d'air...	5129	1,25 d'oxygène	5159	+ 4,9
» ...	4719	1,25 »	5160	
» ...	4921	1,33 »	5012	+ 1,8
» ..	5078	10 »	4897	— 3,8
» ...	5424	11 »	5053	— 4,6
» ...	5217	11 »	5104	

Le résultat n'est point douteux; dans l'oxygène, le pouvoir calorifique diminue à mesure que la dilution s'exagère. La combustion devient incomplète aux limites de la combustibilité.

Cette loi se vérifie-t-elle encore lorsque l'air est pris pour comburant? Dans ce cas, les réactions sont évidemment plus complexes et la formation des produits nitreux qui accompagne la combustion peut influer sur le résultat final.

Nous trouvons, en effet, les pouvoirs suivants :

Teneur prise pour type.	Pouvoir calorifique à vol. constant.	Teneur d'essai.	Pouvoir calorifique à vol. constant.	Gain.
	cal		cal	
6 volumes d'air.. .	4974	10 volumes d'air	5179	
»	5135	»	5196	+ 2,6
»	5121	»	5361	
»	5424	»	5441	

L'augmentation est sensiblement égale à 2,6 pour 100 lorsque le gaz est mêlé de 10 volumes d'air.

L'interprétation de ce résultat est délicate. Nous sommes amenés à conclure que, pour le gaz d'éclairage, un excès d'air n'abaisse pas le pouvoir et qu'il l'augmente même très légèrement : nous n'hésitons pas à attribuer ce résultat à la formation de produits secondaires, dont on retrouve la chaleur de combinaison dans le résultat final. Nous avons vu en effet que l'azote de l'air se combine avec son oxygène lorsqu'on fait détoner un mélange de gaz de la pile et d'air (1); cette combinaison se produit certainement dans la combustion de tout mélange tonnant avec un grand excès d'air : on en trouve la preuve dans l'acidité de l'eau de condensation, dans laquelle on constate la présence de l'acide azotique. On conçoit donc que les phénomènes particuliers, observés avec les gaz dilués dans l'oxygène pur, puissent être masqués par les actions secondaires qui accompagnent la combustion.

Il suffisait, pour justifier ces vues, de démontrer que la combustion du gaz était incomplète dans ces conditions et que les produits de la détonation renfermaient de l'oxyde de carbone. A cet effet, l'analyse des gaz brûlés fut répétée à plusieurs reprises et je constatai chaque fois la présence de l'oxyde de carbone, dans des proportions différentes, comme il fallait s'y attendre, mais toujours nettement appréciables, ainsi qu'en témoignent les deux Tableaux d'analyse ci-dessous. Les gaz brûlés, dépouillés de leur acide carbonique, étaient jaugés, puis additionnés de leur volume de gaz de la pile; après détonation, on constatait une contraction du volume primitif, et une fraction du résidu devenait absorbable par la potasse.

---

(1) M. Bunsen avait déjà signalé ce fait : d'après ce savant, si l'on fait détoner 1^{vol} d'air avec 2^{vol} de gaz de la pile, il reste un résidu de $0^{vol},88$ d'air; un volume de 0,12 d'air s'est donc transformé en acide nitrique. Cf. *Méthodes gazométriques*, traduction Schneider, Paris, p. 65; 1858.

	Première série d'expériences.	Deuxième série d'expériences.
Volumes des gaz brûlés après l'action de la potasse.....	80	77
Après addition des gaz de la pile.	165	168
Après la détonation.....	74	75,5
Après absorption par la potasse.	69	74

La proportion de l'oxyde de carbone est fort différente dans les deux cas extrêmes dont je produis les résultats, mais les abaissements du pouvoir calorifique des gaz dilués varient dans la même mesure, par suite même des différences de composition présentées par le gaz.

J'aurais encore voulu opérer sur des dilutions de gaz dans 13 ou 15 volumes d'air; dans ce cas, l'effet de la dilution n'est probablement plus masqué par les phénomènes secondaires, mais je n'ai pu réussir à enflammer par l'étincelle de semblables mélanges.

CONCLUSIONS.

Le pouvoir calorifique moyen du gaz d'éclairage bien épuré est, à volume constant, d'environ 5200^{cal} par mètre cube, à 0° et 760^{mm}, la vapeur d'eau formée étant condensée entièrement.

Ce chiffre est une moyenne établie sur un nombre considérable d'expériences, exécutées dans les conditions les plus diverses, à des jours, des heures, des températures et des pressions différentes, et avec les produits de plusieurs usines : c'est le pouvoir calorifique du gaz défini identiquement par les conditions des cahiers des charges imposés aux compagnies gazières. Le chiffre de 6000^{cal}, admis généralement jusqu'ici, était donc trop élevé de 15 pour 100 : il importera d'en tenir compte quand on établira désormais le coefficient économique des moteurs à gaz, dans

lesquels la combustion s'opère précisément à volume constant.

Le pouvoir calorifique du gaz d'une même usine peut osciller dans l'intervalle d'une année de 4719^{cal} à 5425^{cal} : le gaz ne varie pas autant d'une usine à l'autre, si l'on compare la moyenne d'un nombre suffisant d'expériences.

L'influence de la température et de la pression extérieure n'est pas sensible.

Les opérations nécessitées par l'épuration du gaz d'éclairage nuisent aux propriétés purement calorifiques du gaz de chauffage et peuvent abaisser son pouvoir de plus de 5 pour 100.

Le gaz de la dernière heure de distillation est un combustible moins riche que celui de la première, contrairement à ce que l'on assure généralement.

Le gaz ne perd pas sensiblement de son pouvoir calorifique au contact de l'eau.

On peut élever le pouvoir d'un gaz de 77 pour 100 par carburation ; mais la gazoline s'épuise rapidement par l'usage et, quand elle est réduite au quart de son volume, l'enrichissement n'est plus que de 34 pour 100.

Le pouvoir calorifique des gaz de la pile est, à volume constant, égal à $34^{Cal},165$; à pression constante, il devient $34^{Cal},45$.

A volume constant, il descend à $33^{Cal},729$ et $33^{Cal},394$, quand les gaz sont dilués avec 3 volumes d'oxygène ou d'acide carbonique : ce résultat est dû à une combustion incomplète. On observe le même fait avec le gaz d'éclairage.

Avec 6 volumes d'air, il brûle complètement, et l'on ne trouve pas de trace nettement appréciable d'oxyde de carbone dans les produits de sa combustion : au contraire, en dilution excessive, la combustion est manifestement incomplète. Ces résultats de l'analyse concordent avec l'observation des quantités de chaleur dégagées : suivant que

le gaz est dilué dans $1^{vol},25$ ou 11 volumes d'oxygène pur, la chaleur de combustion baisse de 9,5 pour 100.

Cette diminution du pouvoir calorifique ne se manifeste plus, il est vrai, quand l'air est pris pour diluant. L'analyse témoigne encore dans ce cas d'une combustion incomplète du gaz; et pourtant, avec 10 volumes d'air, son pouvoir est au moins égal à ce qu'il était avec 6 volumes. Ce résultat paradoxal est dû à des actions secondaires exothermiques, qui viennent masquer la combustion incomplète et qui se produisent sans doute sous l'influence de l'étincelle électrique. Il n'en existe pas moins une combustion incomplète des produits carburés, et c'est à juste titre que nous l'avons rangée parmi les imperfections du cycle dans nos précédentes *Études sur les moteurs à gaz*.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LA FORCE ÉLECTROMOTRICE DES PILES A UN SEUL LIQUIDE FORMÉ PAR DES DISSOLUTIONS SALINES;

PAR M. B.-C. DAMIEN,
Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Lille.

INTRODUCTION.

La force électromotrice des piles formées de deux métaux et d'un liquide éprouve d'assez grandes variations par suite de diverses circonstances. Elle change d'abord avec le temps. On sait, en effet, que la différence de potentiel entre un liquide et un métal n'est pas la même au commencement d'une expérience qu'au bout d'un certain nombre de jours; la surface du métal est d'abord recouverte d'une couche gazeuse adhérente qui se dissout peu à peu, et alors le liquide qui est en contact avec les lames métalliques est, en somme, différent du liquide proprement dit. On sait aussi que l'état physique du métal a également une grande influence, car les changements qui résultent de l'immersion dans le liquide se font plus ou moins vite selon que le métal est poli ou rugueux. Les singularités sont surtout manifestes avec un métal oxydable, comme le zinc, à la surface duquel il se forme une couche oxydée qui sépare le liquide du métal.

Bien que la question soit complexe, j'ai pensé que l'on pouvait obtenir quelques résultats pratiques intéressants en étudiant les variations avec le temps de la force électromotrice des piles à un seul liquide. A cet effet j'ai préparé plus de deux cents couples formés de métaux et de liquides différents, et j'ai suivi les variations de leur force électromotrice pendant près d'un an.

J'ai cherché en outre s'il ne serait pas possible d'obtenir

des piles à un liquide ayant une force électromotrice sensiblement constante, ce qui peut présenter de l'intérêt pour les recherches électrostatiques. Quand on se sert, par exemple, de l'électromètre symétrique de M. Mascart, l'aiguille ou les paires de secteurs opposés doivent être maintenus à un potentiel constant. Ce résultat peut s'obtenir au moyen des piles de Warren de la Rue ou des piles de Daniell, dont le montage est long et pénible. Les éléments ordinaires à un seul liquide n'exigent qu'une faible dépense et, de plus, sont faciles à monter et à renouveler. La pile le plus ordinairement employée est la pile de Volta, (zinc-eau-cuivre) disposée en couronne; mais cette pile présente un inconvénient : sa force électromotrice diminue très rapidement, surtout quand on se sert d'eau pure et non d'eau de source; d'où un renouvellement fréquent. Ce qui est plus grave, c'est que, à cause de la diminution de sensibilité, la précision des mesures est sans cesse variable, et, à ce point de vue, les mesures d'une même série de déterminations peuvent ne pas être comparables.

Ainsi, dans mes premières expériences, l'aiguille de l'électromètre était maintenue à un potentiel constant par cent éléments zinc-eau-cuivre; une division de l'échelle, placée devant le miroir de l'électromètre, correspondait à $0^{volt},01718$, et l'erreur probable d'une détermination isolée était $0^{volt},008$. Quinze jours plus tard, une division de l'échelle correspondait à $0^{volt},021$ et l'erreur à craindre était $0^{volt},011$. Enfin, quinze jours après, on avait $0^{volt},03001$ et l'erreur devenait $0^{volt},013$.

Ces nombres ont été obtenus en répétant dix fois une même détermination de la force électromotrice d'un élément constant et en appliquant les formules bien connues du Calcul des probabilités. Les divergences présentées par ces mesures successives proviennent nécessairement des variations que présente la pile de charge.

On voit, par les résultats précédents, qu'au bout d'un

mois on ne pouvait même plus compter sur le chiffre des centièmes. Il était donc urgent de renouveler la pile de charge.

J'indiquerai successivement les appareils employés, les piles étudiées et les résultats obtenus.

APPAREILS DE MESURE.

Je me suis exclusivement servi de l'électromètre symétrique de M. Mascart. A $0^m,25$ du miroir se trouvait une échelle divisée, et les observations se faisaient au moyen d'une lunette comme pour les lectures des appareils magnétiques. Toutes les précautions d'installation et de réglage indiquées par M. Mascart ont été d'ailleurs minutieusement prises. Au moyen d'un commutateur très simple, formé d'un bloc de bois de sapin résineux présentant des trous pleins de mercure et d'une série de ponts, on pouvait faire communiquer les secteurs opposés soit avec les pôles d'un étalon Latimer Clark, soit avec ceux de l'élément de pile à étudier.

L'étalon Latimer Clark était soigneusement conservé dans une boîte close de façon à éviter toutes les causes d'erreurs signalées par M. Pellat(1). Un second étalon, fourni aussi par MM. Elliot frères, servait à contrôler la constance du premier pendant toute la durée des expériences. Ces deux étalons étaient d'ailleurs aussi identiques que possible : leurs forces électromotrices ne différaient certainement pas de $\frac{1}{1000}$ de volt. A chaque expérience, on notait la température pour en déduire la valeur exacte de la force électromotrice de l'étalon. On sait, en effet, que cette force électromotrice varie assez régulièrement entre 5° et 25° et qu'elle décroît avec la température de $0^{volt},0006$ pour un degré. Je me suis fréquemment servi, pour la correction,

(1) PELLAT, *Différence de potentiel des couches électriques qui recouvrent deux métaux au contact.* Thèse de Paris, n° 461, année 1881, p. 52.

de la formule suivante, qui résume d'une manière suffisamment approchée les résultats des expériences de Latimer Clark et de celles plus récentes de MM. Alder Wright et C. Thompson (1).

Force électromotrice à t° :

$$1^{volt},457\,[1-(t-15^{\circ},5)\,0,00041].$$

t égale 10 ou 12 au plus.

Après chaque expérience on remettait les secteurs en communication avec le Latimer Clark pour redéterminer la valeur en volt d'une division de l'échelle. On a vu, par les nombres donnés plus haut, combien cette précaution est nécessaire avec une pile de charge formée d'éléments zinc-cuivre-eau.

On verra en outre, dans la suite de ce Travail, comment j'ai été conduit à remplacer l'eau des piles de charge par une dissolution de sulfate de magnésie. Les piles ainsi obtenues restent sensiblement constantes. Je crois avoir mis nettement en évidence cette propriété qui m'avait été signalée par M. Terquem. Ainsi, après neuf mois, la pile de charge précédente donnait pour l'étalon Latimer Clark une déviation de 120^{div} de l'échelle, nombre presque identique à celui qui avait été obtenu au commencement des expériences. Une division de l'échelle valait $0^{volt},0117$; or il est très facile d'observer à l'œil le $\frac{1}{10}$ d'une division : on voit donc qu'on peut presque répondre du chiffre des millièmes.

J'ai étudié successivement :

1° Les piles formées par le zinc, le cuivre et diverses dissolutions salines;

2° L'élément zinc-cuivre-sulfate de magnésie;

3° Les piles formées par le plomb, le platine et diverses dissolutions :

(1) Alder Wright et C. Thompson, *Détermination de l'effet chimique en fonction de la force électromotrice* (*Philosophical Magazine*, 5e série, t. XVI, p. 25).

4° Divers éléments.

La plupart de ces éléments de pile étaient faits avec de petits flacons en verre fermés par un bouchon de caoutchouc ou de liège paraffiné; de petits tubes de verre isolaient complètement les deux lames métalliques qui étaient formées de métaux du commerce. Les dissolutions s'obtenaient en laissant séjourner pendant un certain temps de l'eau sur les sels et en ajoutant un volume d'eau égal au volume de la dissolution. On déterminait alors les densités par la méthode du flacon et on pouvait en déduire le titre, c'est-à-dire la composition centésimale, au moyen des Tables de l'*Agenda du chimiste* de Wurtz.

Avant de procéder à la mesure des forces électromotrices, il faut avoir monté les éléments depuis quatre ou cinq heures. Dans certains cas ce temps n'est même pas suffisant pour qu'on soit bien certain de la constance du contact entre les lames métalliques et le liquide : la force électromotrice croît parfois d'une manière régulière pendant plusieurs jours.

I.

PILES FORMÉES PAR LE ZINC, LE CUIVRE ET DIVERSES DISSOLUTIONS SALINES.

Le Tableau I résume les résultats obtenus.

Les déterminations ont été beaucoup plus nombreuses que celles qui y sont rapportées, puisque les mesures étaient faites à peu près toutes les semaines pour chaque élément; on ne les a pas fait figurer toutes, le point important étant de signaler la marche générale des variations de la force électromotrice. Les mesures se rapportent à des températures différant peu de 16°. Dans cette première étude, on ne s'est pas préoccupé de la petite correction que pourraient entraîner les faibles différences de température des expériences.

Tableau I. — *Piles formées par le zinc, le cuivre et diverses dissolutions salines.*

NATURE de la dissolution.	DENSITÉ à 15°.	COMPOSIT. centésim.	FORCES ÉLECTROMOTRICES APRÈS UN NOMBRE DE JOURS ÉGAL A									
			0.	5.	12.	26.	40.	91.	155.	191.	290.	340.
			v	v	v	v	v	v	v	v	v	v
Sulfate de potasse.....	1,036	4,5	1,035	0,930	0.889	0,842	0,813	0,761	0,721	0,635	0,629	0,602
Id. soude.....	1,038	10 *	1,012	0,938	0,907	0,903	0,890	0,840	0,761	0,653	0,512	0,404
Id. ammoniaque.	1,075	13,1	1,012	0,838	0,632[1]							
Id. magnésie....	1,035	5,8 *	1,047	1,064	1,047	1,053	1,061	1.058	1,056	1,058	1,063	1,051
Id. alumine.....	1,135	//	1,050	1,037	1,011[1]							
Id. zinc.....	1,064	9,2 *	1,004	1,024	1,018	0,970	0,945	0,940	0,945	0,970	0,976	0,962
Azotate de potasse.....	1,061	10	0,717	0,691	0,670	0,627	0,576	0,570	0,560	0,565	0,529	0,518
Id. soude.....	1,183	25	0,666	0,664	0,656	0,599	0,585	0,580	0,589	0,604	0,579	0,562
Id. ammoniaque.	1,081	14,7	0.700	0,362[1]								
Id. baryte.....	1,028	3,3	0,735	0,710	0,700	0,690	0,633	0,660	0,602	0,584	0,611	0,597
Id. strontium ...	1,088	10	0,745	0,750	0,723	0.686	0,669	0,630	0,600	0,557	0,528	0,517
Carbonate de potasse .	1,061	6,8	0,203	0,088	0,074	0,056	0,050	0,039	0,031	0,021	0,020	0,018
Id. soude....	1,046	11	0,214	0,140	0,080	0,070	0,061	0,058	0,051	0,038	0,040	0,032
Chlorure de potassium..	1,077	12	0,788	0.916	0,921	0,888	0,801	0,805	0,771	0,797	0,794	0,781
Id. sodium....	1,061	8,5	0,805	0,914	0,915	0,895	0,840	0,723	0,614	0,578	0,571	0,532
Id. ammonium	1,039	13	0,845	0,853[1]								
Id. baryum ...	1,110	12	0,782	0,803	0,811	0,884	0,927	0,902	0,853	0,788	0,802	0,767
Id. calcium ..	1,212	23	0,743	0,673	0,682	0,683	0,675	0,683	0,676	0,680	0,702	0,673
Id. zinc.....	1,384	37,5	0,746	0,750	0,785	0,740	0,744	0,602	0,325	0,147	0,225	0,302
Iodure de potassium...	1,169	20	0,591	0,579	0,437[2]							
Bromure de potassium.	1,112	14,5	0,735	0,863	0,860	0,841	0,819	0,782	0,603	0,641	0,702	0,653
Eau pure	//	//	0,916	0,737	0,673	0,558	0,369	0,380	0,403	0,427	0,488	0,433
Eau ordinaire.....	//	//	0,811	0,802	0,749	0,653	0,609	0,604	0,680	0,676	0,643	0,625

* Les astérisques indiquent une composition se rapportant au sel hydraté. [1] Cuivre rougé. [2] Dépôt abondant sur le zinc.

On remarquera que, en raison même de la manière d'opérer, les nombres obtenus sont comparables et indépendants des variations de la pile de charge, la valeur en volt d'une division de l'échelle étant obtenue à l'aide de l'étalon de Latimer Clark dont la force électromotrice est constante.

L'examen des résultats précédents peut fournir quelques remarques intéressantes.

La force électromotrice varie en général beaucoup avec le temps; le plus souvent, elle diminue ; c'est le cas des sulfates, azotates et carbonates. Pour les chlorures, les variations sont plus singulières : la force électromotrice croît pendant un certain nombre de jours (qui est de quarante pour le chlorure de baryum), atteint un maximum, puis diminue et parfois très rapidement, pour le chlorure de zinc, par exemple.

Il y a à ces variations deux exceptions sur lesquelles il importe d'insister. Les piles formées par le sulfate de magnésie et le chlorure de calcium, après quelques oscillations, atteignent au bout de douze jours environ une force électromotrice qui ne varie plus beaucoup. Dans les deux cas, l'élément reste absolument limpide. Après neuf mois d'expériences, les métaux des deux piles précédentes sont aussi propres qu'au premier jour. Pour toutes les autres, à l'exception toutefois des piles formées avec les carbonates, il se forme sur les lames métalliques un dépôt plus ou moins abondant, qui apparaît parfois immédiatement ou au bout de quelques jours et qui est toujours accompagné de variations de la force électromotrice.

Les carbonates donnent des piles dont la force électromotrice décroît avec une extrême rapidité. Quatre ou cinq heures après la confection de l'élément, la diminution est déjà considérable par rapport à la valeur initiale, d'ailleurs très faible. Il suffit d'une trace d'un carbonate dans le

couple zinc-cuivre-eau distillée pour produire une très-forte diminution de la force électromotrice. Or, l'eau ordinaire contient des carbonates en dissolution ; c'est vraisemblablement à leur présence qu'est due une valeur plus faible pour la force électromotrice du couple zinc-cuivre-eau ordinaire, que pour celle présentée par le même élément formé avec de l'eau pure : $0^{volt},811$ au lieu de $0^{volt},916$.

On remarquera aussi combien les variations correspondantes à ce dernier couple sont plus considérables que celles de la même pile avec de l'eau ordinaire. Si l'on se sert de zinc amalgamé, l'affaiblissement est beaucoup plus rapide encore. Ainsi un élément qui, à l'origine, avait une force électromotrice de $0^{volt},928$ donnait $0^{volt},792$ au bout de douze jours, $0^{volt},582$ au bout de quarante jours et $0^{volt},273$, c'est-à-dire à peu près le quart de la valeur primitive, au bout de trois cent quarante jours.

Un fait assez remarquable résulte encore des nombres précédents.

Si l'on compare les éléments de pile ayant comme électrolytes des dissolutions appartenant à une même classe de sels, on trouve que ces éléments ont à peu près la même force électromotrice, pourvu toutefois que l'on compare les nombres obtenus quand les éléments viennent d'être montés alors que les variations dont on vient de parler ne se sont point encore produites.

Ainsi la force électromotrice moyenne est de

	volt.
Avec les sulfates	1,03
Avec les azotates	0,71
Avec les chlorures	0,78
Avec les carbonates	0,20

C'est là un fait qui est particulier aux couples formés avec le cuivre et le zinc, comme on le verra plus loin, et

qui constitue une sorte de loi que l'on peut énoncer de la manière suivante :

Si l'on considère les éléments de piles formés par le cuivre, le zinc et une dissolution saline, la force électromotrice est à peu près la même pour tous les éléments dont les liquides sont des dissolutions appartenant à une même classe de sels; elle varie au contraire beaucoup quand le genre du sel change.

La concentration de la dissolution saline a d'ailleurs une influence assez faible sur la valeur de la différence de potentiel aux deux pôles ; c'est là un point sur lequel je me propose de revenir plus longuement.

II.

ÉTUDE DE L'ÉLÉMENT ZINC-CUIVRE-SULFATE DE MAGNÉSIE.

Les mesures faites sur cet élément pendant plus de dix mois ont donné, après quelques oscillations au début, une force électromotrice peu variable, comprise entre $1^{volt},06$ et $1^{volt},04$; c'est de beaucoup l'élément le plus constant et c'est ce qui justifie l'étude particulière que j'en ai faite ici.

1° *Influence de la concentration de la dissolution.*

J'ai préparé une série de dissolutions ayant des densités comprises entre 1,01 et 1,288 qui correspond à peu près à la saturation, à la température ordinaire. Ces dissolutions contiennent des quantités de sel anhydre variant entre 1 et 25 pour 100, ou des quantités de sel hydraté comprises entre 2 et 50 pour 100. Les mesures électriques n'étaient faites que six heures environ après la confection de l'élément, pour être bien certain du contact des liquides et des lames métalliques.

Voici les résultats de ces mesures :

Dissolutions.	Densité à 15°.	Titre.	Force électromotrice.
1.....	1,010	1,2	1,048
2.....	1,035	3,1	1,052
3.....	1,151	14,1	1,050
4.....	1,200	18,2	1,063
5.....	1,247	21,9	1,047
6.....	1,288	25	1,043

Les différences des forces électromotrices sont très faibles : la concentration ne paraît donc pas avoir d'influence appréciable. Pour les dissolutions très concentrées toutefois, il peut se produire sur les lames métalliques un dépôt de sel et l'on constate alors une force électromotrice beaucoup plus faible, qui peut atteindre $0^{volt},950$.

Ce peu d'influence de la concentration paraît être assez fréquent. M. Branly (1) l'a observé sur des éléments formés avec le fer, le platine, l'argent, l'aluminium, le cuivre, le zinc et des dissolutions d'acide sulfurique ; je l'ai également vérifié dans certains cas.

2° *Influence de la température.*

Un thermomètre très sensible donnant le $\frac{1}{5}$ de degré avait son réservoir entre les deux lames métalliques. L'élément de pile, placé dans un bain d'eau de un litre et demi, était maintenu à une température constante pendant cinq à six heures. Dans ces conditions, et pour des températures variant de 6° à 35°, les forces électromotrices ont été sensiblement les mêmes, les faibles variations constatées ne présentant aucune loi régulière. Il n'y a donc pas à tenir compte de l'influence de la température dans les limites des conditions ordinaires des expériences.

(1) Branly, *Phénomènes électrostatiques dans les piles* (*Annales de l'École Normale supérieure*, 2e série, t. II).

Ces mesures ont été faites avec un élément monté depuis environ six mois et les nombres obtenus sont compris entre $1^{volt},052$ et $1^{volt},068$.

3° *Influence de la fermeture du circuit.*

La dissolution de sulfate de magnésie est très conductrice; la pile de charge de 100 éléments donne une commotion sensible quand on touche ses deux pôles. Il y avait donc lieu de craindre, par suite de la polarisation, un affaiblissement considérable de la force électromotrice même après une fermeture du circuit de peu de durée. Voici quelques expériences à ce sujet :

Durée de la fermeture du circuit.	Force électromotrice.
	volt
0^m	1,059
1^m	0,898
5^m	0,825
1^h	0,750
5^h	0,723
12^h	0,715

Quand le contact n'est que d'une minute, la force électromotrice reprend bien vite sa valeur primitive et l'électromètre montre son accroissement progressif et rapide.

Il n'en est plus de même quand le contact a été prolongé pendant plusieurs heures. Il faut alors attendre au moins une journée et, après la dernière expérience, il a fallu deux jours pour retrouver sensiblement le nombre primitif $1^{volt},059$.

Il y a ici des variations absolument analogues à celles

que M. Berthelot (1) a constatées sur le couple zinc-charbon immergé dans l'acide sulfurique étendu. Pour cet élément la force électromotrice varie aussi très rapidement en raison de la polarisation, et les effets chimiques qu'elle est susceptible de provoquer varient exactement suivant la même proportion.

J'ai cherché à atténuer ces variations en augmentant la résistance de l'élément de pile. A cet effet, j'ai remplacé la dissolution de sulfate de magnésie par une pâte obtenue en gâchant du plâtre avec cette dissolution, artifice déjà employé dans des conditions à peu près analogues par MM. W. Beetz (2) et Onimus (3). Mes premiers essais furent faits avec des éléments de dimension ordinaire et je me suis aperçu immédiatement que l'influence de la fermeture du circuit était considérablement diminuée. J'ai été ainsi conduit à augmenter le plus possible la résistance de la pile. J'ai pris alors un tube de verre de $0^{m},1$ de longueur et de $0^{m},005$ de diamètre environ que j'ai rempli de plâtre gâché, comme je l'ai dit plus haut. Aux deux extrémités se trouvaient des fils de cuivre et de zinc fixés par des bouchons. Au bout de quelques minutes la pâte est complètement durcie et, après quelques jours, la force électromotrice de cet *élément sec* est à peu près la même que celle de l'élément ordinaire; on a obtenu en effet $1^{volt},057$.

La résistance de l'élément est énorme. Voici le résultat de quelques expériences :

(1) BERTHELOT, *Sur la force électromotrice d'un couple zinc-charbon* (*Comptes rendus*, t. XCV, p. 11; 1882).

(2) BEETZ, *On normal elements for electrometric measurements* (*Philosophical Magazine*, t. XVIII, p. 173; septembre 1884).

(3) ONIMUS, *Conversion des piles à liquides en piles sèches* (*Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 1157; 1884).

Fermeture du circuit.	Force électromotrice.
	volt
5^m	1,051
1^h	1,050
5^h	1,050
10^h	1,047
24^h	1,045
48^h	1,038

Ainsi, après quarante-huit heures, la dimension de la force électromotrice n'a été que de $0^{volt},02$.

On peut encore arriver au même résultat d'une manière beaucoup plus simple en introduisant dans le circuit de l'élément étudié une résistance extérieure dont j'ai cherché à déterminer la grandeur en l'augmentant progressivement. J'ai ainsi trouvé qu'il suffisait d'introduire une résistance d'environ 15000 ohms. Dans une expérience faite après avoir laissé le circuit fermé pendant trois jours, la diminution n'a été que de $0^{volt},04$. L'intensité du courant fourni par un tel élément est extrêmement faible; si l'on néglige la résistance extérieure de la pile on trouve, en appliquant la formule $I = \frac{R}{E}$, $0^{amp},00007$ pour cette intensité.

Il était évident que la même disposition expérimentale appliquée à l'étalon Latimer Clark aurait fait disparaître également les variations brusques de la force électromotrice produite par la fermeture du circuit. Je l'ai néanmoins constaté par l'expérience. En introduisant une résistance extérieure de 20 000 ohms, j'ai obtenu :

Après une fermeture de	volt
1^{m}	1,453
15^{m}	1,452
1^{h}	1,451
10^{h}	1,447
24^{h}	1,444
48^{h}	1,423

Et comme à l'origine la force électromotrice était 1^{volt}, 454, on voit que la diminution, après une fermeture de quarante-huit heures, n'était que de 0^{volt}, 031. L'intensité du courant dans ces conditions était de 0^{amp}, 000072.

On voit donc comment j'ai été conduit à employer des piles au sulfate de magnésie, pour amener à un potentiel constant l'aiguille de l'électromètre Mascart servant à mes mesures. L'affaiblissement après un an d'expériences est très faible, beaucoup plus faible que celui que l'on constate au bout d'un mois avec la pile ordinairement employée zinc-cuivre-eau. La seule précaution à prendre, dans les mesures de longue durée, est de changer de temps en temps le fil de cocon qui constitue la suspension bifilaire de l'aiguille. Ce fil, soumis à une dessiccation permanente, s'altère quelquefois; son remplacement est d'ailleurs facile, surtout avec les modèles à treuil que construit actuellement M. Carpentier.

Conformément à ce qu'il a été dit plus haut, il est bon d'introduire dans cette pile de charge une grande résistance dont l'expérience peut indiquer la valeur. On peut, à cet effet, déposer sur une lame de verre une mince couche d'argent et prendre une bande assez étroite pour qu'un contact de cinq minutes ne change pas la différence de potentiel des deux pôles. On peut aussi utiliser la grande résistance obtenue en traçant sur une plaque d'ébonite un trait avec

un crayon de graphite. Enfin il peut être assez commode de se servir d'éléments secs disposés parallèlement et noyés dans la paraffine. On peut faire ainsi une pile de charge très peu encombrante et dont les variations sont presque insensibles, mais dont le renouvellement serait évidemment impossible.

III.

PILES FORMÉES PAR LE PLOMB, LE PLATINE ET DIVERSES DISSOLUTIONS.

On a vu que les éléments formés par le cuivre, le zinc et les dissolutions appartenant à une même classe de sels avaient à peu près la même force électromotrice; j'ai voulu chercher si ce fait n'était pas particulier aux métaux précédents. Les nouveaux éléments étudiés étaient formés de petits flacons fermés par des bouchons en caoutchouc à deux trous, dans lesquels étaient placés deux tubes de verre portant des fils de platine et de plomb.

Les deux Tableaux suivants donnent les résultats des mesures expérimentales effectuées pendant environ dix mois.

TABLEAU II. — *Piles formées par le plomb, le platine et diverses dissolutions salines.*

NATURE de la dissolution.	DENSITÉ à 15°.	COMPOSIT. centésim.	FORCES ÉLECTROMOTRICES APRÈS UN NOMBRE DE JOURS ÉGAL A 0.	19.	33.	54.	69.	95.	121.	220.	260.	310.
Sulfate de potasse.....	1,036	4,5	0,555	0,474	0,419	0,495	0,487	0,449	0,440	0,548	0,436	0,425
Id. soude.....	1,038	10 *	0,489	0,437	0,425	0,394	0,375	0,372	0,365	0,455	0,414	0,391
Id. ammoniaque.	1,025	13,1	0,455	0,256	0,250	0,203	0,222	0,218	0,206	0,348	0,321	0,297
Id. magnésie....	1,035	5,8 *	0,537	0,437	0,449	0,566	0,602	0,650	0,643	0,683	0,602	0,599
Id. alumine.....	1,035	//	0,317	0,244	0,255	0,252	0,242	0,227	0,203	0,181	0,178	0,162
Id. zinc.....	1,064	9,2 *	0,514	0,308	0,216	0,232	0,227	0,233	0,219	0,215	0,209	0,200
Id. cuivre.....	1,079	12,1 *	0,270	0,188	0,166	0,171	0,196	0,205	0,237	0,286	0,209	0,201[1]
Acide sulfuriq. concent.	1,792	85,8 *	0,800	0,425	0,427	0,329	0,470	0,480	0,540	0,675	0,591	0,547
Bisulfate de soude. ...	1,301	//	0,333	0,237	0,222	0,216	0,242	0,237	0,226	0,263	0,241	0,227
Azotate de potasse.....	1,061	10	0,621	0,552	0,578	0,600	0,580	0,572	0,580	0,660	0,579	0,575
Id. soude.....	1,183	25	0,575	0,583	0,614	0,623	0,602	0,579	0,547	0,535	0,521	0,502[1]
Id. ammoniaque	1,081	14,7	0,615	0,620	0,601	0,594	0,590	0,582	0,571	0,586	0,573	0,563
Id. baryte.....	1,028	3,3	0,510	0,520	0,593	0,626	0,620	0,603	0,609	0,611	0,602	0,587
Id. strontiane ...	1,088	10	0,618	0,606	0,654	0,620	0,618	0,607	0,577	0,538	0,526	0,517[1]
Id. plomb	1,293	18,3	0,670	0,718	0,679	0,618	0,642	0,657	0,675	0,721	0,691	0,653
Carbonate de potasse ..	1,061	6,8	0,603	0,542	0,601	0,588	0,591	0,575	0,555	0,543	0,532	0,521
Id. soude ...	1,046	11	0,573	0,572	0,583	0,598	0,593	0,582	0,566	0,552	0,547	0,533
Arséniate de soude.....	1,022	5,3 *	0,587	0,443	0,462	0,436	0,417	0,452	0,421	0,441	0,419	0,409

* Les astérisques indiquent une composition se rapportant au sel hydraté.

[1] Dépôt sur le plomb.

Tableau II (suite). — ***Piles formées par le plomb, le platine et diverses dissolutions salines.***

NATURE de la dissolution.	DENSITÉ à 15°.	COMPOSIT. centésim.	FORCES ÉLECTROMOTRICES APRÈS UN NOMBRE DE JOURS ÉGAL A 0.	19.	33.	54.	69.	95.	121.	220.	260.	310.
			v	v	v	v	v	v	v	v	v	v
Chlorure de potassium.	1,077	12	0,673	0,437	0,254	0,305	0,309	0,295	0,331	0,430	0,406	0,401
Id. sodium...	1,061	8,5	0,637	0,357	0,385	0,404	0,422	0,401	0,397	0,501	0,430	0,409
Id. ammonium	1,039	13	0,627	0,242	0,341	0,362	0,357	0,342	0,327	0,313	0,302	0,318
Id. baryum .	1,110	12	0,591	0,496	0,462	0,526	0,496	0,502	0,526	0,542	0,523	0,511
Id. calcium...	1,212	23	0,834	0,623	0,680	0,615	0,623	0,617	0,609	0,609	0,602	0,597
Id. zinc.....	1,384	37,5	0,727	0,735	0,778	0,838	0,821	0,801	0,743	0,673	0,621	0,606
Iodure de potassium...	1,169	20	0,659	0,491	0,512	0,627	0,632	0,625	0,647	0,715	0,690	0,682
Bromure de potassium.	1,112	14,5	0,550	0,220	0,230	0,254	0,260	0,253	0,282	0,310	0,277	0,269
Chloral de sodium.....	1,128	20,2	0,686	0,691	0,580	0,582	0,577	0,601	0,582	0,612	0,594	0,577[1]
Id. potassium...	1,018	3,3	0,614	0,570	0,571	0,609	0,618	0,602	0,593	0,556	0,542	0,531
Phosph. basiq. de soude.	1,033	7,5 *	0,546	0,587	0,588	0,620	0,635	0,637	0,629	0,661	0,642	0,637
Phosph. ord. de soude.	1,019	4,65*	0,591	0,494	0,471	0,488	0,480	0,462	0,403	0,375	0,417	0,401
Sel de phosphore.....	1,044	//	0,485	0,399	0,422	0,409	0,397	0,407	0,402	0,422	0,395	0,382
Pyrophosphate de soude.	1,039	//	0,752	0,670	0,674	0,603	0,592	0,540	0,501	0,422	0,487	0,435
Acétate de sodium.....	1,059	11,2	0,684	0,655	0,681	0,679	0,662	0,665	0,653	0,635	0,626	0,617
Borax.....	1,008	//	0,525	0,475	0,509	0,499	0,487	0,472	0,468	0,460	0,451	0,441
Silicate de potassium...	1,314	//	0,766	0,657	0,709	0,722	0,725	0,719	0,692	0,601	0,575	0,591
Eau ordinaire.....	//	//	0,579	0,560	0,560	0,591	0,560	0,542	0,519	0,524	0,508	0,501[2]

* Les astérisques indiquent une composition se rapportant au sel hydraté. [1] Dépôt sur le plomb. [2] Dépôt cristallisé au fond du flacon.

En examinant les résultats précédents, on est conduit à quelques remarques.

On voit d'abord qu'il n'y a plus ici de loi analogue à celle qui a été constatée pour le cuivre, le zinc et les diverses dissolutions salines étudiées. Pour les piles formées avec les divers sulfates, par exemple, la force électromotrice varie de $0^{volt},3$ environ à $0^{volt},555$; avec les chlorures on trouve encore des variations analogues, quoique un peu moindres.

En général, les variations avec le temps sont du même ordre que celles qui ont été observées précédemment. On ne trouve plus ici de couples aussi peu variables que l'élément zinc-cuivre-sulfate de magnésie; les éléments les moins variables sont ceux qu'on obtient avec de l'eau ordinaire et les carbonates de potasse et de soude. Ce résultat est assez intéressant, surtout si on le rapproche des variations brusques observées pour les mêmes liquides avec le cuivre et le zinc.

En comparant les résultats obtenus au bout de cent vingt et un et deux cent vingt jours, on peut remarquer que la plupart des éléments ont présenté un accroissement notable de force électromotrice.

Ces deux séries d'expériences correspondent à des mesures faites en juillet et septembre à environ 100 jours d'intervalle, et c'est un fait déjà signalé (1) que la force électromotrice d'un couple augmente avec le repos de la pile. Elle diminue ensuite lorsque les mesures se font, comme auparavant, à des intervalles de temps plus rapprochés.

Les nombres obtenus permettent de faire une échelle de forces électromotrices variant par dixième de $\frac{1}{10}$ à 1^{volt}, ce qui peut être utile dans certaines recherches électrostatiques.

---

(1) E. Ruhmer, *Formulaire pratique de l'Electricien*, année 1884, p. 189.

				volt	
Zinc, cuivre,	carbonate de potasse,	après 3 jours.		0,1	environ.
	id.	id.	2 heures	0,2	id.
Plomb, platine,	sulfate d'aluminium		id.	0,3	id.
id.	sulfate d'amm.	id.	2 jours.	0,4	id.
id.	sulfate de zinc,	id.	2 heures	0,5	id.
id.	carbon. de potasse,		id.	0,6	id.
Zinc, cuivre,	azotate d'ammoniaque,		id.	0,7	id.
id.	chlorure de sodium,		id.	0,8	id.
id.	eau pure		id.	0,9	id.
id.	sulfate de zinc		id.	1	id.

IV.

PILES DIVERSES.

Sous ce titre j'ai rapporté une série de déterminations qui ont été faites en même temps que les expériences précédentes, et qui ont rapport à l'influence de la concentration des dissolutions ou de la température sur certains couples et aussi à l'influence de l'amalgamation du zinc dans les piles qui contiennent ce métal. J'ai déjà dit que la concentration fait peu varier la force électromotrice : c'est ce que j'ai constaté dans un grand nombre de cas; je n'indiquerai ici que les quelques couples où ce fait général paraît ne pas être vérifié.

Les précautions les plus minutieuses ont encore été prises pour assurer le contact des lames métalliques et du liquide. Il faut souvent encore plusieurs heures, parfois quatre ou cinq, pour atteindre ce résultat. Ce n'est qu'au bout de ce temps que la force électromotrice reste suffisamment constante; auparavant elle varie graduellement toujours dans le même sens, en augmentant dans les expériences suivantes. C'est principalement quand l'électrolyte est une base, comme la potasse et la soude, qu'un contact parfait est difficilement atteint.

Ces observations s'appliquent aussi aux mesures faites à des températures variables. Les éléments étaient placés dans une masse de 2^{lit} à 3^{lit} d'eau, qu'on maintenait à une tem-

pérature constante pendant plusieurs heures. Un thermomètre très sensible plongeait dans l'élément même entre les deux lames métalliques.

1° *Zinc amalgamé. — Platine. — Acide sulfurique à divers degrés de concentration.*

Densité à 15°.	Composition centésimale.	Force électromotrice. volt	
1,831.....	92	1,264	
1,670.....	74,5	1,275	
1,493.....	59,3	1,291	
1,332.....	43	1,302	
1,223.....	30	1,345	Maximum.
1,151.....	19,8	1,322	
1,113.....	15,8	1,275	
1,065.....	9,5	1,265	
1,023.....	3,7	1,245	
1.....	0	1,083	

La force électromotrice maxima est obtenue pour un liquide dont la densité est 1,223, correspondant à 30 pour 100 d'acide sulfurique monohydraté. Jusqu'à ce maximum l'accroissement est progressif, ensuite la diminution est aussi régulière. Un résultat absolument analogue a été signalé récemment par E. Kittler (1) qui a surtout étudié les variations de la force électromotrice d'un daniell où le cuivre était entouré d'une dissolution de sulfate de cuivre saturé et le zinc amalgamé d'acide de densité variant entre 1,357 et 1,075. Il a trouvé une force électromotrice maxima pour un acide de densité 1,2 environ, et il explique le décroissement de la force électromotrice dans le cas de dissolutions plus concentrées par l'accroissement de dissolution du zinc et la formation de sulfate de zinc. Des actions analogues peuvent évidemment se produire dans l'élément simple précédent.

(1) E. Kittler, *Force électromotrice d'un daniell* (*Ann. Phys. Chim.*, 2e série, t. XVII, p. 865).

2° *Zinc amalgamé. — Platine. — Dissolutions de soude plus ou moins concentrées.*

Densité à 15°.	Composition centésimale en NaO,HO.	Force électromotrice.
1,249.....	23,5	1,342
1,177.....	16	1,325
1,138.....	12	1,321
1,096.....	8	1,297
1,052.....	4,9	1,308
1,032.....	3	1,282
1,020.....	2	1,287
1.....	0	1,083

La force électromotrice augmente donc avec la proportion de soude, mais dans une très faible mesure. L'expérience montre en outre qu'il suffit d'une trace à peine appréciable de soude dans l'eau pour faire accroître la force électromotrice d'une quantité très notable.

3° *Zinc amalgamé. — Platine. — Dissolutions de potasse plus ou moins concentrées.*

Densité à 15°.	Composition centésimale en KO, HO.	Force électromotrice.
1,230.....	25	1,390
1,182.....	19,8	1,380
1,143.....	17	1,381
1,100.....	13	1,368
1,074.....	10	1,358
1,051.....	6,8	1,349
1,035.....	4,5	1,344
1,022.....	3	1,352
1,013.....	1,8	1,321
1,002.....	0,2	1,282
1.....	0	1,083

Ces résultats conduisent aux mêmes remarques que précédemment; la concentration a peu d'influence sur la force électromotrice, bien qu'elle augmente assez régulièrement. Ici encore il suffit d'une trace de potasse ajoutée à l'eau d'un couple pour augmenter beaucoup la force électromotrice de l'élément.

4° *Influence de la température.*

J'ai étudié cette action pour un très grand nombre de couples, dans des limites de température ne s'écartant pas de plus de 10° ou 15° de la température moyenne des laboratoires; les variations ont toujours été négligeables. Pour un seul élément, mais pour une température assez élevée, j'ai eu l'occasion d'observer une particularité intéressante : c'est sur l'élément Warren de la Rue monté avec de l'eau. Avec une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque, la force électromotrice de cette pile est $1^{volt},03$; avec l'eau on obtient à très peu de chose près le même nombre, et cela quelle que soit la température, jusqu'à environ 60° du moins, limite de mes expériences. Si alors on laisse refroidir le couple et qu'on l'observe de nouveau à la température ordinaire, la force électromotrice est très faible : la moitié ou même le tiers de la valeur primitive. Le zinc est alors recouvert d'une mince couche d'argent due évidemment à ce que, dans les conditions de l'expérience, le chlorure d'argent de la pile s'est dissous dans l'eau et a ensuite été décomposé par le zinc. En nettoyant le cylindre de zinc et en renouvelant le liquide, on obtient la force électromotrice primitive.

5° *Influence de l'amalgamation du zinc.*

L'amalgamation du zinc a pour effet d'augmenter légèrement la force électromotrice d'un couple; c'est là un fait signalé depuis longtemps et que j'ai eu l'occasion de

vérifier dans un assez grand nombre de cas, comme le montre le Tableau suivant (Tableau III). Les dissolutions salines sont les mêmes que dans les expériences précédentes, et les mesures ont toujours été faites quelques heures après le montage des couples.

TABLEAU III.

	Zinc	
	ordinaire.	amalgamé.
	volt	volt
Eau pure (cuivre).....	0,916	0,928
Eau légèrement acidulée (plomb)..	0,547	0,629
» » (fer)....	0,432	0,482
Sulfate de potasse (cuivre)....	1,035	1,067
» de soude »	1,012	1,037
» d'ammoniaque »	1,012	1,019
» de magnésie »	1,047	1,059
» d'alumine »	1,050	1,062
» de zinc »	1,004	1,047
Azotate de potasse »	0,717	0,757
» de soude »	0,666	0,702
» d'ammoniaque »	0,700	0,723
» de baryte »	0,725	0,728
» de strontiane »	0,745	0,757
Carbonate de potasse »	0,203	0,252
» de soude »	0,214	0,257
Chlorure de potassium »	0,788	0,802
» de sodium »	0,805	0,810
» d'ammoniaque »	0,845	0,850
» de baryum » ...	0,782	0,820
» de calcium »	0,743	0,741
» de zinc »	0,746	0,752
Iodure de potassium »	0,591	0,612
Bromure de potassium » .. .	0,735	0,752

Quand on emploie le zinc amalgamé, on obtient des couples dont les variations avec le temps sont beaucoup

plus rapides que celles observées avec le zinc ordinaire; cela résulte, par exemple, de la comparaison de deux éléments formés par le cuivre et l'eau de source avec le zinc ordinaire ou amalgamé. On a obtenu

	Zinc amalgamé.	Zinc ordinaire.
	volt	volt
Après 2 heures	0,928	0,811
» 5 jours	0,848	0,802
» 12 »	0,792	0,749
» 26 »	0,660	0,653
» 40 »	0,582	0,609
» 91 »	0,489	0,604
» 155 »	0,499	0,680
» 191 »	0,329	0,676
» 290 »	0,302	0,643
» 340 »	0,273	0,625

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

En résumé, dans ces recherches purement expérimentales :

1° J'ai étudié les variations de la force électromotrice des piles à un seul liquide, et j'ai montré la diminution de cette quantité avec le temps pour la plupart des couples étudiés pendant une période d'environ dix mois.

2° J'ai fait voir que ces variations sont très faibles pour l'élément zinc-cuivre-sulfate de magnésie, qui peut dès lors être employé avec avantage pour former les piles de charge des électromètres.

3° J'ai en outre montré que le couple précédent avait une force électromotrice qui ne dépend sensiblement pas de la concentration du sulfate et de la température, et j'ai indiqué comment, en introduisant une résistance extérieure de 20000 ohms, on pouvait le rendre à peu près constant, même à circuit fermé.

4° Pour les éléments formés avec le zinc et le cuivre j'ai pu établir que la force électromotrice est à peu près la même quand les liquides appartiennent à une même classe de sels; cela n'est plus vrai pour les couples formés avec le plomb et le platine.

5° Enfin j'ai étudié l'influence de la concentration, de la température et de l'amalgamation du zinc, et j'ai signalé, pour l'élément zinc amalgamé-platine-acide sulfurique étendu, l'existence d'un maximum de la force électromotrice pour une dissolution contenant 30 pour 100 d'acide monohydraté. Ce fait paraît être général et se présente dans toutes les piles où des lames de zinc plongent dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique.

DU DOUNDAKÉ OU QUINQUINA AFRICAIN ET DE LA DOUNDAKINE;

PAR MM. ÉDOUARD HECKEL ET SCHLAGDENHAUFFEN.

L'écorce de *Doundaké*, nommée encore, suivant les dialectes africains, *Jadali*, *Doy* et *Amelliky* et connue en Europe sous les dénominations de *quinquina africain*, *quinquina du Rio-Nunez*, attire l'attention des chercheurs depuis 1876, époque à laquelle MM. le Dr Corre et Venturini ont fait connaître leur emploi en Afrique comme amer et fébrifuge. Quelques travaux sur cette drogue ont vu le jour depuis cette époque, entre autres des recherches de l'ordre chimique et physiologique dues à MM. Bochefontaine, Féris et Marcus (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, juillet 1883). Mais ces auteurs n'ont rien fait connaître sur la nature botanique de ce produit très intéressant et ont commis des erreurs regrettables dans l'étude chimique qu'ils ont pu-

bliée. En dehors de la description non suivie de détermination du Dr Corre, tout était à faire dans cette partie de l'histoire d'un médicament d'une valeur réelle.

Ayant eu l'occasion de recevoir ce produit en assez grande abondance des divers points du littoral africain qu'il occupe depuis la Sénégambie jusqu'au Gabon, nous avons cru devoir combler les lacunes laissées par nos prédécesseurs et revenir sur quelques-unes de leurs assertions.

Le Doundaké est fourni par le *Sarcocephalus esculentus*, Afzélius, rubiacée de la tribu des Nauclées répandue sur le littoral ouest africain de 16° lat. N. à 5° lat. S. Suivant les localités, le végétal et son écorce prennent des aspects particuliers qui permettent de reconnaître deux variétés de la drogue. Le plus souvent absolument pure, elle arrive quelquefois mélangée d'écorces de *Morinda* divers (*citrifolia, longiflora*, etc.); on y rencontre même les écorces de *Cochlospermum tinctorium* (Ternstrœmiacées). Le mélange aux Morinda ne paraît pas offrir de graves inconvénients, en raison de la similitude d'action de ces végétaux et de leurs affinités botaniques (1).

L'écorce de Doundaké vrai (*Sarcocephalus esculentus*) est employée de toute antiquité sans doute par les indigènes africains comme fébrifuge et astringente (2). L'amertume qui la caractérise est franche, se rapprochant plus de celle du *Quassia amara* que de celle de la quinine. Mâchées, les écorces teignent la salive en jaune : les écorces de *Morinda* ont la même propriété.

---

(1) *Voir* pour la reconnaissance chimique du mélange de ces deux écorces notre article dans le *Journal de Physique et de Chimie*, mai 1885.

(2) Cette propriété est vraisemblablement répandue [illegible] le genre *Sarcocephalus*, car, à Queensland (Australie), on emploie [illegible]me usage les écorces de *Sarcocephalus cordatus* Miq., bel arbre nom [illegible] anglais *Leichhardtree*.

ÉTUDE CHIMIQUE.

Dans leur intéressant travail sur le *Doundaké*, MM. Bochefontaine, Féris et Marcus ont annoncé avoir retiré de l'écorce de cette plante une substance caractérisée par sa forme cristalline rhomboédrique, par sa solubilité dans l'eau et dans l'alcool, par son alcalinité et par ses réactions spéciales au contact des iodures doubles, des phosphomolybdate et phosphotungstate de sodium. Ce serait, selon ces savants, un alcaloïde auquel ils ont donné le nom de *doundakine* (1) (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* 23 juillet 1883, p. 271) et qu'ils ont obtenu par le procédé suivant :

On traite l'écorce par l'acide sulfurique dilué, on filtre, on ajoute de la chaux en excès au soluté, on évapore à siccité et l'on épuise la masse par l'alcool. On arrive de cette façon à un rendement de 0,04 pour 100. Injectée à des grenouilles sous forme d'extrait provenant de 2^{gr} d'écorces, la substance produit la mort au bout de trente-six heures. En opérant de même sur un cobaye du poids de 700^{gr}, l'animal succombe après vingt-quatre heures (2). Quelques instants après l'injection, les animaux s'affaissent et présentent une diminution considérable dans les mouvements spontanés et réflexes, sans que les battements du cœur soient considérablement modifiés. Puis survient une

(1) Voir aussi, pour plus de détail, l'article *Doundaké* du *Dictionnaire encyclopédique des Sciences médicales*, dont la partie botanique et matière médicale, quoique signée par erreur du nom de Bazile Féris, est due à l'un de nous (Ed. Heckel). Dans le § II de cet article, il est fourni sur l'action physiologique et thérapeutique de ce prétendu *alcaloïde* des données expérimentales qui prendront toute leur utilité réelle quand on les appliquera au *principe actif* simplement et non à un alcaloïde qui n'existe pas.

(2) Quant au prétendu alcaloïde lui-même, M. Féris dit : « C'est une [illegible]ance assez active, car 0^{gr},035 de *doundakine* injectés sous la peau d'un [illegible]00^{gr}, le tuent en vingt-quatre heures par arrêt de la respiration.

période de catalepsie, pendant laquelle l'expérimentateur peut donner à l'animal les positions les plus bizarres. Plus tard, les mouvements respiratoires deviennent irréguliers et intermittents, ils deviennent très lents et s'arrêtent, tandis que les battements du cœur, un peu ralentis, sont réguliers. Les mouvements réflexes sont abolis progressivement et enfin cet organe cesse de battre.

En suivant pas à pas ces divers *modi operandi*, tant pour ce qui a trait aux recherches chimiques que pour ce qui touche aux expériences physiologiques, nous avons observé les phénomènes indiqués par ces auteurs sur les cobayes et les grenouilles, mais nos résultats diffèrent absolument des leurs en ce qui touche à la nature chimique du principe actif extrait de l'écorce. Nous avons, à la vérité, constaté qu'il précipite en présence des iodures doubles, des phosphomolybdate et phosphotungstate de sodium, mais nous n'avons constaté *ni sa forme cristalline rhomboédrique, ni son alcalinité*. Ce dernier caractère surtout, joint à celui de ne pouvoir se combiner avec les acides, indique suffisamment que *la substance ne peut être envisagée comme étant un alcaloïde*. Notre assertion est basée sur une série de recherches que nous allons exposer succinctement et à la suite desquelles nous indiquerons les résultats fournis par le procédé des auteurs du Mémoire cité plus haut.

Fidèles aux principes posés par Dragendorff, pour la détermination des principes actifs contenus dans les végétaux, nous avons employé successivement plusieurs dissolvants, tels que l'éther de pétrole, le chloroforme, l'alcool, l'eau froide, chaude, acidulée, afin d'enlever à la faveur de ces divers dissolvants les différents éléments qui sont contenus dans cette écorce. Ces différents traitements nous ont fourni les résultats suivants :

A. — *Premier procédé.*

I. *Traitement à l'éther de pétrole.* — L'écorce réduite en poudre fine est épuisée par l'éther de pétrole dans un appareil à déplacement continu. Au bout de six heures, on retire un liquide jaune clair qui, après distillation et évaporation, laisse un résidu de même couleur. Cet extrait, dont le poids égale 1,2 pour 100, ne cède rien à l'eau, il tache le papier et se saponifie en totalité.

Au bout de quinze jours, il s'y forme un piqueté blanc qui révèle les caractères microscopiques de la stéarine. Une partie se dissout dans l'alcool bouillant et se précipite à froid ; une autre présente l'aspect huileux et affecte, au bout de quelques jours, la consistance de l'huile cuite de lin. L'éther de pétrole enlève donc à l'écorce au moins deux corps gras de nature différente, mais dont nous n'avons pas cherché à faire l'étude complète et différencielle.

II. *Traitement au chloroforme.* — L'écorce provenant de l'opération précédente est traitée de la même façon par le chloroforme bouillant. Le liquide jaune que l'on obtient présente une fluorescence verte très intense. Évaporé au bain-marie, il fournit un résidu de 1,04 pour 100. Ce dernier, repris par l'acide chlorhydrique très étendu, cède à ce liquide une petite quantité de matière jaune. La solution chlorhydrique présente *au contact des iodures doubles et du phosphomolybdate de sodium des réactions qui semblent faire soupçonner la présence d'un alcaloïde.* Néanmoins, quand on l'évapore à siccité, qu'on reprend le résidu par l'eau, la solution aqueuse, légèrement acidulée et filtrée au besoin, ne se comporte plus de même. D'où il suit que *les précipités obtenus en premier lieu ne sont pas caractéristiques d'une base organique,* mais doivent être attribués à une autre cause.

La partie de l'extrait chloroformique insoluble dans l'eau acidulée se dissout considérablement dans l'alcool à froid ; le reste est soluble dans l'alcool bouillant. La solution alcoolique à froid, évaporée au bain-marie, abandonne un résidu très amer qui révèle, après calcination avec le sodium, les caractères d'un composé azoté et qui, de plus, cède à l'eau une quantité suffisante de matière pour donner au contact des iodures doubles des précipités analogues à ceux des bases organiques. On serait donc tenté de conclure à la *présence d'un alcaloïde, mais il n'en est rien*, puisque l'addition d'une minime quantité d'acide à la solution suffit à faire naître aussi un précipité aussi volumineux que le précédent.

La solution dans l'alcool bouillant précipite de nouveau après refroidissement. Le résidu de l'évaporation se dissout dans la potasse à chaud et se comporte par conséquent comme l'extrait à l'éther de pétrole.

Le chloroforme enlève donc plusieurs principes différents à l'écorce : 1° l'*un azoté, de nature résinoïde, soluble dans l'alcool;* 2° les autres constitués par un mélange de cire et de corps gras.

III. *Traitement à l'alcool.* — Nous reprenons l'écorce de la deuxième opération pour l'épuiser par l'alcool dans les mêmes conditions que ci-dessus, et nous n'arrêtons l'extraction qu'au moment où le liquide qui s'écoule dans le ballon inférieur n'est plus coloré.

Cette solution alcoolique, retirée de l'appareil au bout de deux jours, est d'un jaune intense avec fluorescence verte très prononcée. Examinée au spectroscope à un degré de dilution suffisant, elle donne une bande noire entre les divisions 25-36 et une autre plus faible entre 42-48. La raie du sodium correspond à la division 50 de l'échelle. A la gauche de la division 20, on ne voit plus de rouge ; de plus, entre 48 et 58, le vert est encore visible; mais, au delà de cette limite, le spectre n'apparaît plus.

En comparant ces deux bandes à celles de la chlorophylle pure, nous trouvons une concordance parfaite entre la bande 25-36 et la raie la plus prononcée de cette dernière matière colorante. D'où nous concluons à la présence d'une certaine quantité de chlorophylle dans l'extrait alcoolique de l'écorce.

Évaporé à siccité, ce liquide fournit 6,95 d'extrait, dont une partie est soluble dans l'eau froide et l'autre insoluble.

A. *Partie soluble dans l'eau froide.* — La solution se colore en bleu verdâtre au contact du chlorure ferrique, et en rouge après addition d'acétate d'urane, d'où présence d'une petite quantité de tannin. Elle réduit la liqueur de Barreswil.

Elle est précipitée par les iodures doubles, l'acide picrique, le phosphomolybdate et le phosphotungstate de sodium, *ce qui semblerait annoncer la présence d'un alcaloïde; mais la solution, concentrée et traitée convenablement par l'acide chlorhydrique dilué, précipite absolument de même;* d'où l'on conclut nécessairement à la *nature résinoïde* du principe dissous et *non à l'existence d'une base organique.*

B. *Partie insoluble dans l'eau froide.* — En traitant le résidu d'aspect poisseux de la précédente opération par de l'eau chaude d'abord, puis, après dessiccation préalable, par de l'alcool bouillant, on peut y déceler trois principes entièrement distincts : le premier, *a*, rouge jaune très amer, soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool; le second, *b*, jaune, insoluble dans l'eau bouillante, mais soluble dans l'alcool; le troisième, *c*, brun kermès, insipide, insoluble dans les deux véhicules précédents, mais soluble dans la potasse caustique. De ces trois principes aussi bien déterminés, les deux premiers sont azotés, le troisième ne l'est pas.

Cette dernière propriété, jointe à celle de la différence de

solubilité dont il a été fait mention, indique donc la nature distincte des trois substances. L'analyse élémentaire révèle d'ailleurs pour chacune d'elles une composition spéciale.

Voici les résultats fournis :

I. — *Composé a.*

	gr			
Poids de la matière.....	0,2390			
Acide carbonique trouvé.	0,4984	soit	C pour 100.	56,86
Eau.....	0,1362		H »	6,32

Dosage de l'azote :

Poids de la matière.....	0,300

Titrage de l'acide sulfurique par la solution de soude normale ; on emploie $5^{cc},5$ de solution ; d'où

N pour 100.....	2,33
O »	34,49

d'où la formule

$$C^{28}H^{19}NO^{13}.$$

II. — *Composé b.*

	gr			Pour 100.
Poids de la matière.....	0,2406		C.....	55,11
Acide carbonique trouvé.	0,4863	soit	H.....	7,40
Eau.....	0,1603		N.....	3,33
			O.....	34,16

d'où la formule

$$C^{19}H^{16}NO^{9}.$$

Nous n'avons pas la prétention d'interpréter le résultat brut de l'analyse et de chercher à établir la formule rationnelle de ces divers composés. Notre but est de faire savoir seulement que leur constitution moléculaire diffère aussi bien que leurs propriétés chimiques et physiques.

III. — *Composé c.*

	gr			
Poids de la matière.....	0,2430			
Acide carbonique trouvé.	0,4957	soit	C pour 100.	55,62
Eau.....	0,1107		H »	5,06

Le dosage à la chaux sodée n'y révèle pas trace d'ammoniaque.

L'incinération avec le sodium, puis la reprise du résidu par l'eau et l'addition d'un sel ferrosoferrique ne fournissent pas de *bleu de Prusse*. Donc le composé n'est pas azoté. Ce dernier corps brun kermès diffère non seulement des deux autres par sa constitution moléculaire, mais aussi par ses propriétés physiques et chimiques. Il est insoluble dans l'eau et l'alcool : cette dernière réaction est surtout digne d'être remarquée, puisque le composé en question se trouve dans l'extrait alcoolique. Cette insolubilité dans l'alcool du corps qui avait été primitivement dissous par ce véhicule indique donc que nous avons ici affaire à un produit d'altération. Les modifications de cette nature se présentent souvent dans l'extraction des principes tanniques, qui, primitivement solubles, finissent par se transformer en phlobaphènes (Dragendorf, *Analyse des plantes*, p. 87); mais, dans le cas présent, nous n'avons pas de principe de cette espèce, puisque l'écorce ne donne qu'une réaction très faible au contact des sels ferriques et de l'acétate d'urane; le composé *c* provient sans aucun doute de l'altération d'une matière colorante.

Le composé brun kermès est soluble en totalité dans la potasse caustique et fournit un liquide rouge intense sans raies d'absorption au spectroscope. En ajoutant de l'acide chlorhydrique au liquide coloré, on précipite de nouveau le corps sous forme de flocons bruns.

Les composés *a* et *b*, dont le premier est soluble dans

l'eau chaude, et le second est insoluble dans ce véhicule mais soluble dans l'alcool bouillant, constituent des principes colorants différents quant à la nuance. Le premier est rouge orange, tandis que le second a une teinte plus jaune. Tous deux peuvent être fixés sur la soie et la laine. Associés au bleu de l'indigo, ils fournissent des teintes vertes avec lesquelles il est facile de produire des gammes très bien nuancées. Les deux composés *a* et *b* ne se trouvent pas seulement dans le résidu B, mais aussi dans la partie soluble A; ils y sont entraînés très probablement à la faveur d'une notable proportion de glucose dont nous avons déjà signalé la présence. Ils se trouvent également dans l'extrait chloroformique. C'est à leur présence qu'est due la formation des précipités par les iodures doubles, ainsi que par les phosphomolybdate et phosphotungstate de sodium dans les solutions acidulées des extraits.

Il résulte donc de l'analyse de l'extrait alcoolique qu'il renferme, indépendamment d'une petite quantité de glucose et de traces de tannin, trois principes distincts de nature résinoïde, dont le premier, jaune orange, très amer, est soluble dans l'eau, l'alcool et la potasse. Le second, jaune clair, soluble dans l'alcool et la potasse, est insoluble dans l'eau; le troisième enfin est insoluble dans les deux premiers dissolvants et soluble seulement dans la potasse.

IV. *Traitement à l'eau.* — 5^{gr} d'écorces épuisées par les véhicules précédents sont traités par l'eau bouillante pendant une heure. On filtre et on évapore les liquides. Le poids de l'extrait $= 0^{gr},8015$.

Après incinération on obtient $0^{gr},1170$ de résidu salin blanc. La différence, c'est-à-dire $0^{gr},6845$, constitue un mélange de matières amylacées et albuminoïdes, ainsi qu'on peut s'en assurer par la teinture d'iode, qui bleuit, et par le produit d'incinération avec le sodium, qui fournit du bleu de Prusse.

En rapportant ces nombres à 100 parties nous obtenons :

	gr
Matière albuminoïde et amylacée.	13,690
Sels fixes	2,340
	16,030

En défalquant du poids primitif des écorces celui des extraits au pétrole, au chloroforme et à l'alcool, c'est-à-dire $1,2 + 1,04 + 6,95 = 9,19$, puis rapportant à $100 - 9,19 = 90,81$, on constate que le poids des matières dissoutes dans l'eau est de $14^{gr},55$, soit

	gr
Matière albuminoïde et amylacée.	12,427
Sels	2,123
	14,550

V. *Traitement à l'eau acidulée.* — 5^{gr} d'écorces, épuisées comme ci-dessus, sont traitées de la même façon par l'acide sulfurique à 1 pour 100. Le poids de l'extrait $= 1^{gr},270$. Il est formé de

	gr	Pour 100.
Matière amylacée	0,2250	4,500
Matière amylacée et albuminoïde.	0,5445	10,890
Sels fixes	0,5025	10,050
	1,2700	25,44

La proportion 4,5 pour 100 de matière amylacée a été déterminée d'après la quantité de glucose dosé au moyen de la liqueur de Barreswil. Les 10,890 ne sont pas formés uniquement de matière albuminoïde, ils contiennent une certaine proportion de substances hydrocarbonées. Un calcul analogue au précédent, rapporté à 90,81 de matière, donne pour poids de l'extrait $23^{gr},112$, qui contiennent :

	gr
Matière amylacée.....	4,087
Matière amylacée et albuminoïde.	4,890
Sels fixes.....	9,235
	23,112

Contrairement à la manière d'être du précédent, le résidu salin est ocracé et contient par conséquent une assez forte proportion d'oxyde de fer.

VI. *Incinération.* — 5^{gr} de produits épuisés par l'eau acidulée, soumis à l'incinération, laissent un résidu de cendres brunes. En rapportant le poids à

$$90,81 - 23,112 = 67,698,$$

on trouve que le poids de cendres $= 5^{gr},570$.

La différence entre ce nombre et le précédent indique la proportion de ligneux, soit $62^{gr},128$.

ANALYSE DES CENDRES.

100^{gr} de cendres traitées par l'eau bouillante fournissent un résidu de $16^{gr},34$. La différence 83,66 constitue la somme des sels insolubles. Voici le résultat fourni par l'analyse :

Partie soluble.		*Partie insoluble.*	
Acide carbonique..	2,0446	Acide carbonique...	20,097
Chlore.....	4,2475	Acide sulfurique....	0,303
Acide sulfurique...	0,0070	Phosphate de fer...	5,081
Acide phosphorique.	0,1283	Chaux.....	51,224
Chaux.....	0,0112	Silice, alumine.....	6,875
Potasse.....	0,1369	Perte.....	0,080
Soude.....	9,7545		83,66
Perte.....	0,0100		
	16,34		

En résumé, nous trouvons que l'écorce de Doundaké renferme :

Parties solubles dans	l'éther de pétrole.	*Cire, corps gras*.....	1,20
	le chloroforme...	*Cire, corps gras et matières colorantes*.....	1,04
	l'alcool.....	*Traces de tannin, glucose, matières colorantes résinoïdes*.....	6,95
	l'eau acidulée....	*Matières albuminoïdes et amylacées, sels fixes*...	23,112
		Ligneux.....	62,128
		Sels fixes.....	5,570
			100,000

ÉTUDE COMPARATIVE DES DOUNDAKÉS DE DIVERSES PROVENANCES.

Jusqu'ici nous ne nous sommes occupés que des écorces provenant des environs de Sierra-Leone, mais nous avons pu obtenir aussi les mêmes produits du Rio-Nunez (Boké), (les uns et les autres issus de la même espèce végétale), et il nous a paru utile de les comparer. L'écorce de Boké est beaucoup plus jaune que celle de Sierra-Leone. La matière colorante jaune, soluble dans l'eau, ainsi que sa congénère soluble dans l'alcool, y sont en plus grande abondance que dans l'écorce de Sierra-Leone. Cette dernière contient une proportion de tannin plus forte que l'écorce de Boké, car l'extrait aqueux de la première donne avec les sels ferriques une solution bleu-verdâtre foncée, qui se trouble au bout de quelques instants et rougit après addition d'acétate d'urane, tandis que le Doundaké de Boké ne renferme qu'une trace imperceptible de tannin.

Le Doundaké de Sierra, épuisé par l'alcool, donne une solution jaune fluorescente dans laquelle on peut constater les raies d'absorption de la chlorophylle, tandis que la so-

lution alcoolique de l'écorce de Boké ne présente pas ce caractère.

Les principes actifs de l'écorce de Boké sont constitués par deux matières colorantes à saveur amère prononcée, identiques, quant à leurs propriétés chimiques et physiologiques, à celles de Sierra-Leone, mais différant manifestement par l'éclat de la nuance.

On y trouve, en outre, un composé brun kermès, mais qui nous a paru plus facilement soluble dans l'eau que celui de l'écorce de Sierra-Leone.

Dans le but de rechercher dans ce Doundaké de Boké la présence d'un alcaloïde, nous avons répété sur cette écorce les mêmes réactions exercées sur la première, mais sans arriver à un résultat plus satisfaisant. Point de composé cristallisable sous forme de prismes rhomboédriques, point de réaction alcaline dans nos extraits. Nous n'avons pas été plus heureux en modifiant nos procédés opératoires, ainsi qu'on peut en juger par le détail qui suit. Les méthodes dont il va être question ont été appliquées successivement à chacune des deux écorces.

B. — *Deuxième procédé.*

Nous traitons par l'eau acidulée 20^{gr} d'extrait alcoolique. La solution filtrée, limpide, est précipitée par l'acétate triplombique. La liqueur filtrée, entièrement incolore, débarrassée du plomb par un courant d'hydrogène sulfuré, puis évaporée, nous fournit un résidu jaune, non amer, à saveur sucrée. La solution réduit la liqueur de Barreswil, mais ne précipite pas au contact des iodures doubles ni des phosphomolybdate et phosphotungstate de sodium. Abandonnée sous la cloche à acide sulfurique, elle ne donne pas lieu à la moindre trace d'un composé cristallisable. L'extrait ne présente pas de réaction alcaline.

C. — *Troisième procédé.*

Nous faisons bouillir 100gr d'écorces dans de l'eau acidulée par l'acide sulfurique à 2 pour 100. Nous filtrons au bout de deux heures et nous ajoutons comme ci-dessus de l'acétate triplombique. Nous jetons sur le filtre le précipité jaune et nous faisons passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur. L'examen de la solution évaporée ne révèle pas la présence d'un composé alcaloïdique : point d'alcalinité et point de cristaux.

D. — *Quatrième procédé* (suivi par MM. Bochefontaine, Féris et Marcus).

100gr d'écorces sont soumis à l'ébullition avec l'eau acidulée par l'acide sulfurique, en ayant soin de renouveler l'eau de temps en temps. On filtre au bout de deux heures. On évapore et on ajoute à la solution un grand excès de chaux. On épuise la masse calcaire, préalablement réduite à siccité complète, par de l'alcool, dans un appareil à déplacement continu. Les liquides sont évaporés au bain-marie à 40°. La solution ne présente pas la moindre alcalinité; elle est légèrement jaune et amère; l'extrait, abandonné pendant plusieurs jours sur un porte-objet, puis examiné au microscope, contient des cristaux tabulaires en trémies tout à fait *caractéristiques du chlorure de sodium*. Ils sont incolores et tranchent parfaitement sur la gangue jaune qui les entoure.

En reprenant l'extrait par l'eau, il se sépare une certaine quantité de matière résinoïde jaune. Après filtration, il passe un liquide moins coloré que le précédent qui donne des précipités abondants avec les iodures doubles, les phosphomolybdate et phosphotungstate de soude, ce qui *semblerait* indiquer l'existence d'un alcaloïde.

Injecté à des grenouilles et à des cobayes, ce même liquide produit les effets physiologiques indiqués plus haut. Mais la solution en question, *traitée par l'acide chlorhydrique étendu, précipite absolument de la même manière qu'avec les réactifs précédents*. En séparant le précipité par le filtre, et en examinant la liqueur qui passe, on constate que les iodures doubles ainsi que les phosphomolybdate et phosphotungstate ne produisent plus de précipités.

D'où il suit que, quelle que soit l'écorce de Doundaké à laquelle on s'adresse, le composé envisagé par MM. Bochefontaine, Féris et Marcus comme un alcaloïde ne doit et ne peut être autre chose que la matière colorante résinoïde qui constitue un des principes actifs de l'écorce.

Nous nous résumons donc en disant : 1° que la *Doundakine*, en tant qu'alcaloïde cristallisable, n'existe pas; mais on peut conserver ce nom, si l'on veut, à la matière colorante qui lui donne son action physiologique;

2° Que l'amertume des écorces de Doundaké, tant de Boké que de Sierra-Leone, est due à deux *principes colorants, azotés, de nature résinoïde*, diversement solubles dans l'eau et dans l'alcool;

3° Ces écorces contiennent, en outre, un autre *principe sans saveur*, insoluble dans l'eau, mais soluble dans la potasse caustique; de la *glucose* et des traces de *tannin*.

Cette écorce, quelle que soit sa provenance, a des propriétés toniques, astringentes et fébrifuges bien manifestes, qui méritent de fixer l'attention des médecins. La belle matière jaune colorante qui y est contenue lui réserve peut-être une place marquée dans l'industrie du teinturier.

EXPÉRIENCES HYDRODYNAMIQUES.

CINQUIÈME MÉMOIRE.

IMITATION DES ANNEAUX ÉLECROCHIMIQUES PAR LES COURANTS D'EAU CONTINUS;

PAR M. C. DECHARME.

Dans mes recherches précédentes sur les imitations, par voie hydrodynamique, des phénomènes d'électricité et de magnétisme (1), les expériences portaient sur diverses parties de ces branches de la Physique; mes nouvelles recherches sont plus restreintes dans leur objet, car elles ne concernent que les anneaux électrochimiques. Si je me suis attaché à l'étude particulière de ce phénomène, c'est qu'il me paraît avoir une importance capitale pour le but que je me propose, à savoir : l'assimilation des courants électriques aux courants liquides; car aucun effet d'électricité ne me semble mieux que celui-ci se prêter à la manifestation exacte et complète de cette analogie.

J'ai fait connaître précédemment (2) un moyen facile d'imiter les anneaux de Nobili, jusque dans leurs détails, par la chute de petites colonnes d'eau sur une plaque de verre recouverte d'une mince couche de minium en suspension dans ce liquide. Mais l'imitation de ces anneaux qui semble la plus rationnelle, d'après l'idée qu'on se fait généralement du courant électrique, est celle qui consiste à employer à cet effet un véritable *courant d'eau continu*.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXV, p. 554 et 570; 1882.
Ibid., 5e série, t. XXVIII, p. 198; 1883.
Ibid., 5e série, t. XXIX, p. 404; 1883.
Ibid., 6e série, t. I, p. 558; 1884.

(2) *Ibid.*, 5e série, t. XXVIII, p. 198; 1884

Ce sont les résultats obtenus par ce procédé que je vais maintenant décrire.

Le courant dont je fais usage est alimenté par les eaux de la ville, il sort d'un tube cylindrique ou conique convergent (de 2^{mm} à 7^{mm} de diamètre à l'orifice inférieur), et tombe verticalement sur une plaque de verre horizontale, seulement *mouillée* dans toute son étendue.

Pour faciliter les observations, cette lame est en verre noir ou de couleur foncée. Le tube porte-courant est fixé à une hauteur telle qu'à la distance où le liquide rencontre la plaque (distance qui peut aller jusqu'à $0^{m},15$ dans nos conditions d'expériences), la veine fluide ne présente encore aucune solution de continuité, ce qui est une condition essentielle. Aussi le jet tombe-t-il sans bruit, en produisant, autour du point de chute, des *anneaux liquides* parfaitement *fixes*. Ces ondes concentriques, dont le diamètre et le nombre varient avec les conditions expérimentales, sont espacées tout à fait à la façon des anneaux électrochimiques (1).

Disons d'abord que ces anneaux liquides fixes imitent ceux de Nobili, mieux encore que les figures produites par la chute de colonnes d'eau sur une couche de minium aqueux. De plus, ils montrent le phénomène à l'*état dynamique permanent*, dans chacune des phases qu'on peut faire varier à volonté d'une manière presque continue.

Malheureusement, il n'est guère possible de fixer et de conserver les traces exactes de ces magnifiques anneaux liquides par le procédé des dépôts pulvérulents; car un courant d'eau, même très faible, entraîne le minium em-

(1) J'ai employé aussi, pour plus de commodité, pendant la saison froide, un courant d'eau moins intense (mais encore suffisant), produit par la chute du liquide s'écoulant d'un vase, placé à 5^{m} de hauteur au-dessus de la plaque sur laquelle était projeté le jet qui s'en échappait par un tube en caoutchouc de $0^{m},01$ de diamètre, muni des ajutages ordinaires.

ployé et fait disparaître presque tous les anneaux, sauf ceux du pourtour. La photographie même n'a pu donner de bons résultats, à cause de la transparence du liquide et des effets de réflexion, de réfraction de l'eau et du verre. Avec un liquide fortement coloré, l'amélioration était encore insuffisante.

Il faut donc se contenter ici de dessiner ces ondes fixes dans chaque cas particulier, pour avoir les éléments d'observation qui permettent de suivre les diverses évolutions des anneaux. Mais le dessin ne peut rendre l'effet de ces ondes, si nettes et si fixes quand le courant demeure constant, si mobiles et si facilement transformables dès que les conditions viennent à changer.

ANNEAUX SIMPLES.

Toutefois, pour les anneaux *simples,* c'est-à-dire provenant d'un jet unique, les modifications résultant des variations de force du courant, de la hauteur de chute du liquide ou du diamètre du tube, ne sont pas considérables ; nous ne nous y arrêterons pas.

Ce qu'il y a de remarquable dans le phénomène qui nous occupe, c'est que les ondes produites par les courants d'eau *continus* sont *fixes,* tandis que les ondes produites par les courants discontinus sont mobiles.

On pourrait croire que le phénomène de la fixité des ondes a pour cause le peu d'étendue de la plaque sur laquelle on les produit, les bords de cette plaque jouant le rôle des parois d'un vase circulaire à l'égard du liquide en vibrations qu'il contient, les ondes se réfléchissant régulièrement contre ces parois. Mais ce serait là une erreur, car les ondes produites par les courants d'eau continus conservent leur forme circulaire sur une plaque carrée ou rectangulaire, pourvu qu'elle soit sensiblement plus large que le diamètre des plus grandes ondes ; d'autre part,

quand la plaque est disposée à fleur d'eau, c'est-à-dire quand sa face supérieure coïncide avec la surface libre du liquide, le phénomène des ondes circulaires a encore lieu de la même manière sur cette surface illimitée.

Voici comment on peut se rendre compte du phénomène : le courant d'eau, issu d'un tube fixe, vibre longitudinalement dans le tuyau et dans l'ajutage; lorsqu'il rencontre la plaque de verre, il s'y épanouit en ondes concentriques dues à la résistance qu'oppose le liquide par sa masse, et spécialement par son adhérence contre le verre, en un mot, par le frottement; or le frottement est toujours rythmé. La fixité s'explique par le régime d'écoulement régulier du liquide de la plaque. C'est donc, d'une part, à la vibration du jet liquide pulsant, et à cette double résistance de l'eau contre la plaque (résistance constante quand le régime d'écoulement est établi), qu'il faut attribuer la production des ondes fixes concentriques, c'est-à-dire des anneaux liquides.

Il est à remarquer qu'un jet *continu,* pénétrant verticalement dans l'eau d'un vase profond, ne produit pas d'ondes à la surface, mais seulement une légère dépression concentrique. D'autre part, si la plaque est recouverte d'une couche d'eau un peu épaisse (de 4^{mm} à 5^{mm} ou plus), le jet n'y détermine qu'un ou deux anneaux. Il faut donc, pour la production des anneaux liquides, que la couche d'eau sur la plaque soit aussi mince que possible. A cet effet, on incline très légèrement la plaque pour faire écouler le liquide qui opposerait trop de résistance à la manifestation complète du phénomène.

On ne rencontre pas ici les figures nombreuses dissymétriques de transition qu'on observe sur les formes vibratoires des pellicules de liquide glycérique (1) et sur les surfaces liquides circulaires (2). A tout rythme du cou-

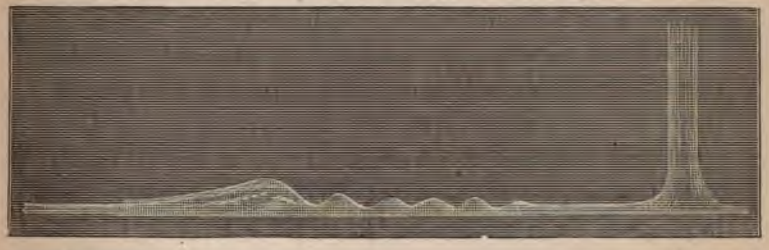
(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXII, p. 302; 1881.
(2) *Ibid.*, 5e série, t. XXV, p. 112; 1882.

rant vibrant correspond, sur la plaque de verre, un système d'ondes fixes toujours très nettes.

En examinant avec attention les anneaux liquides fixes, bien développés, et en mesurant au compas leurs dimensions, voici ce que l'on observe :

Lorsqu'un filet d'eau continu tombe par un ajutage de 5^{mm} de diamètre, sur une lame de verre horizontale, bien mouillée, on voit, à une assez grande distance des anneaux extérieurs, une zone relativement très large (de 10^{mm} à 20^{mm}),

Fig. 1.



qui limite le cercle d'action du liquide. Cette espèce de couronne terminale s'élève par degrés insensibles au-dessus du niveau de l'eau sur la plaque. La partie déclive de cette onde est presque abrupte du côté du centre ; elle constitue ce que je nomme le *bourrelet ;* elle a 5^{mm} à 6^{mm} de largeur. La distance de crête à crête ou de creux à creux, à partir du bourrelet, entre la première et la deuxième onde, est d'environ 3^{mm}, dans les conditions expérimentales précitées ; entre la deuxième et la troisième onde, cette distance est un peu moindre : $2^{mm},8$; puis elle semble s'égaliser pour les ondes suivantes, qui sont d'ailleurs de moins en moins perceptibles. On voit par là que les anneaux d'une même figure ne sont pas égaux entre eux. (Il en est de même dans les anneaux électrochimiques) (*fig.* 1).

Quant à la hauteur des ondes ou anneaux, au-dessus de la

plaque, elle est au maximum de $2^{mm},5$ à la crête du bourrelet, s'abaisse à $1^{mm},8$ ou $1^{mm},5$ pour le premier anneau, et va en diminuant graduellement pour les autres jusqu'à $0^{mm},2$ ou $0^{mm},1$ environ. La *fig.* 1 montre, sous un faible grossissement, la section faite suivant le jet liquide, la forme des ondes, leurs dimensions respectives et leur épaisseur.

Relativement au nombre des anneaux liquides d'une même figure, on peut dire que, dans de bonnes conditions et sous un éclairement convenable, on en voit à l'œil nu quatre, cinq ou six et avec une loupe on en compte quelquefois huit à dix, dans une largeur de $0^{m},02$ environ.

Pour mettre mieux en évidence les anneaux liquides, il suffit d'incliner la plaque sur laquelle tombe le jet continu; alors les ondes fixes, devenant paraboliques, montrent mieux séparés et développés, dans le sens de la plus grande pente, ces anneaux qui étaient très resserrés quand la plaque était horizontale (1).

ANNEAUX MULTIPLES.

Pour imiter par les courants d'eau continus les anneaux électrochimiques multiples, j'emploie pour chaque groupe un cylindre plat, une sorte de tambour métallique, dont la face inférieure est traversée par deux, trois, quatre tubes parallèles, tandis que la face supérieure porte un seul tube large par lequel arrive le liquide. A chacun de

(1) Je placerai ici un fait assez curieux que j'ai observé dans ces expériences et que je ne vois relaté nulle part : Lorsqu'on reçoit sur une plaque de verre ordinaire le jet liquide *continu*, ascendant ou descendant, vertical ou oblique, à une distance telle de l'orifice que la veine fluide soit encore sans solution de continuité, la colonne tout entière *paraît creuse*, comme un véritable tube. Cette illusion, due à la réfraction, et dont il est impossible de se défendre, sous quelque inclinaison qu'on regarde le jet à travers la plaque, se manifeste jusqu'au contact de celle-ci avec les bords de l'ajutage.

ces tubes est adapté un tuyau en caoutchouc (de $0^m,10$ de longueur environ), au bout duquel est fixé l'ajutage porte-courant, disposition qui permet de faire varier à volonté la distance des jets liquides. Cette nouvelle condition expérimentale, qui vient s'ajouter aux précédentes, va produire dans les anneaux multiples des transformations nombreuses sur les figures jusqu'alors circulaires des anneaux isolés. En effet, si l'on dirige sur la plaque de verre des courants d'eau continus, égaux ou inégaux, assez voisins les uns des autres pour que les ondes respectives qu'ils font naître soient à distance de rencontre ou, en d'autres termes, pour que leurs *champs hydrodynamiques* empiètent les uns sur les autres, alors ces ondes s'influencent : au lieu de se couper, de se superposer, elles se repoussent, se compriment, se resserrent chacune du côté du jet; en un mot, *elles n'interfèrent pas;* de là des déformations diverses, dont nous donnons plus loin une idée, en examinant spécialement les effets mutuels de deux jets simultanés.

Auparavant, je ferai remarquer qu'il y a une différence bien tranchée entre les ondes déterminées à la surface de l'eau par de simples chocs, comme par la chute simultanée de plusieurs petites pierres en des points voisins de cette surface, et les ondes produites par des courants d'eau continus tombant silencieusement sur une plaque de verre mouillée. Dans le premier cas, les ondes liquides, issues de différents points, grandissent indéfiniment, se réfléchissent, se croisent, se superposent, en un mot, elles *interfèrent*. Dans le second cas, une fois le mouvement vibratoire des jets établi, ainsi que le régime d'écoulement du liquide, les ondes restent parfaitement *fixes*, se repoussent réciproquement, lorsque leurs cercles d'action empiètent les uns sur les autres; elles se déforment, se resserrent sans diminuer de nombre et sans perdre leurs rangs; finalement, ces ondes liquides *n'interfèrent pas*. On voit donc

que, selon les conditions expérimentales, les ondes liquides sont susceptibles d'interférer ou non.

Il en est de même des rayons lumineux, suivant qu'ils ont été polarisés dans le même sens ou rectangulairement.

N'est-on pas conduit ainsi à croire qu'il peut en être de même des courants électriques? On trouvera peut-être un jour pour eux des conditions d'interférences; ce qui serait la meilleure preuve à apporter à l'assimilation des courants électriques aux courants liquides. Il me semble même qu'on a déjà trouvé différents effets électriques qui s'expliquent par les interférences. Mais ce serait sortir de notre sujet que de nous occuper davantage de cette question.

Considérons maintenant *deux courants* d'eau constants et égaux, produisant un *système binaire* d'anneaux liquides. Tant que la distance des jets est telle que les ondes extrêmes ne peuvent s'influencer, les anneaux conservent évidemment leurs formes circulaires; mais à peine ces ondes sont-elles tangentes, et à plus forte raison à distance de rencontre, que leur influence mutuelle se manifeste par une répulsion, une compression. A mesure que la distance entre les deux jets diminue, la déformation s'accentue, comme on peut le voir dans la *fig.* 2, qui montre une des phases de cette influence réciproque.

On peut remarquer que, dans le cas actuel, les ondes ne sont jamais complètement déformées; en chacune d'elles, la partie la plus éloignée conserve toujours sa forme circulaire de même rayon; tandis que, du côté où la compression s'exerce, le rayon de chaque onde est plus ou moins modifié. Quant à la partie intermédiaire où se fait le raccordement des deux portions opposées, elle est très variée de forme; sa courbure peut même devenir convexe du côté du centre, quand les deux courants sont faibles et très rapprochés l'un de l'autre.

Lorsque les deux courants sont faibles et les jets convenablement éloignés l'un de l'autre, chacun d'eux produit un système d'ondes presque complètement circulaires, et

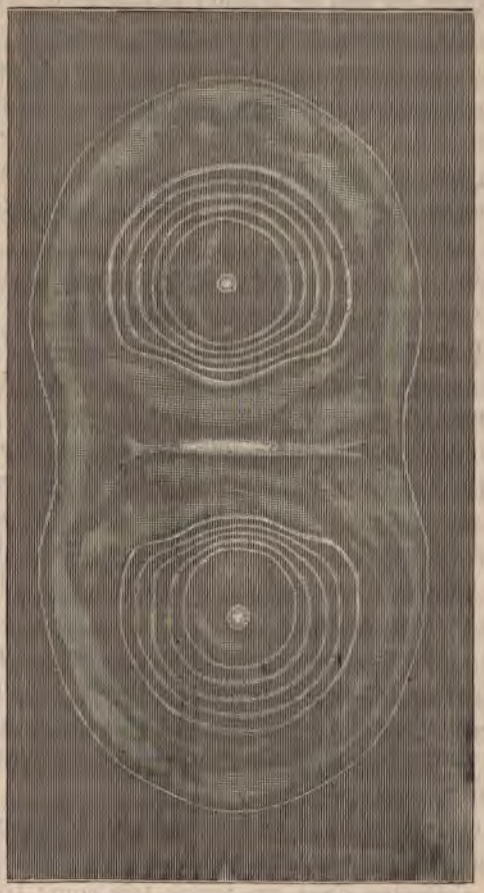


Fig. 2.

l'onde enveloppe extérieure affecte sensiblement la *forme lemniscatique* (*fig.* 2), telle qu'on la rencontre dans les anneaux électrochimiques, dans les fantômes magnétiques des courants électriques, des aimants et de leurs imitations

hydrodynamiques. Mais si les courants deviennent plus forts ou si les jets sont plus rapprochés, la forme précédente est, pour ainsi dire, renversée : la partie moyenne de l'enveloppe, au lieu de tourner sa convexité vers la ligne des centres, tourne au contraire sa concavité et même se termine en pointes ou en faisceaux plus ou moins épanouis. La ligne de séparation des deux anneaux géminés présente un bourrelet à crête, montrant les effets mouvementés du liquide dans la direction axiale perpendiculaire à la ligne des centres. Plus la force du courant augmente, plus ces effets s'accentuent.

Les détails dans lesquels nous venons d'entrer, à l'égard de deux courants géminés, nous dispensent de toute description relative aux anneaux produits par *trois*, *quatre*, etc. courants simultanés; car les effets sont analogues dans tous les cas et se comprennent facilement.

Remarquons seulement que, plus les courants liquides sont faibles et leurs hauteurs de chute modérées, plus les formes des anneaux simples ou multiples qui en résultent se rapprochent de celles des anneaux électrochimiques : même régularité, mêmes déformations dans les circonstances correspondantes.

Près des bords de la plaque de projection, ou près d'un obstacle fixe, les ondes liquides, comme les ondes électriques, tendent à s'éloigner, et par suite à affecter les formes des contours des obstacles qui s'opposent à leur libre développement.

Il est à remarquer aussi que la production, par courants continus, des anneaux électrochimiques, simples ou multiples, s'effectue dans un temps très court (souvent en quelques secondes) et qu'ensuite il ne se produit plus rien, quelle que soit la durée ultérieure du courant électrique; c'est-à-dire que le phénomène des anneaux colorés n'a lieu que pendant la *période variable*. Dès que le *régime*

permanent s'est établi, la surface des anneaux est devenue mauvaise conductrice de l'électricité (¹).

Dans nos imitations de ces anneaux par courants liquides continus, il se passe quelque chose d'analogue à cette polarisation des électrodes : la chute ou l'écoulement d'une portion de liquide produit un effet qui ne se modifie plus, dès que le régime d'écoulement hydraulique est établi.

Anneaux bipolaires. — Lignes équipotentielles d'écoulement. — Quand, au lieu d'employer une seule pointe, ou de rattacher à un même pôle toutes les pointes d'écoulement électrique, on fait intervenir simultanément deux pôles contraires par des pointes placées à distance convenable les unes des autres, pour agir sur la plaque conductrice à contour déterminé, alors le phénomène électrochimique présente des figures de formes diverses et acquiert une signification nouvelle : les systèmes d'anneaux obtenus dans ces conditions représentent les *lignes équipotentielles* d'écoulement de l'électricité, signalées par M. Guébhard (²).

Bien que les anneaux électrochimiques, produits simultanément par chacun des deux pôles, diffèrent essentiellement sous le rapport de l'effet chimique et de la coloration, néanmoins ils sont identiques par leurs formes. Donc, pour l'imitation de ces formes (et c'est là le seul but de nos expériences), il suffit d'employer des courants liquides de même sens, égaux ou inégaux, en adoptant les dispositions précédemment indiquées pour les anneaux multiples unipolaires.

(¹) Les métaux recouverts de dépôts obtenus par le procédé de Nobili (la coloration étant poussée jusqu'à la teinte brun-noir) sont devenus des corps complètement isolants. Il est même question de les utiliser comme tels en télégraphie, en téléphonie, etc. (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 15 octobre 1883, Note de M. Wiedemann).

(²) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences;* 1880, 1881, 1882, 1884.

Si cependant on veut imiter, par voie hydraulique, et en quelque sorte mécaniquement, les effets chimiques opposés dus à la polarité électrique, on peut employer divers moyens. J'en ai déjà indiqué plusieurs, à l'occasion des anneaux de Nobili, figures que j'ai imitées par la chute de colonnes liquides sur les dépôts pulvérulents.

Ainsi, on peut appliquer *aux courants d'eau continus* le procédé d'*aspiration* du liquide, opposé à celui du *soufflé* ou de l'écoulement direct. L'expérience est alors disposée de la manière suivante : nous supposerons, pour simplifier, qu'il ne s'agisse que d'anneaux binaires. Le premier système (anneaux positifs) est produit, comme précédemment, par un filet d'eau continu tombant sur la plaque de verre. Pour obtenir le second système (anneaux négatifs), on fixe à distance convenable du jet la petite branche d'un siphon, de manière que son ouverture circulaire débouche à 2^{mm} environ au-dessous de la surface du liquide qui recouvre la plaque. Il se fait, autour de ce tube, une aspiration d'autant plus forte que la longueur du siphon est plus grande (j'en ai employé un de 7^{m}). Par suite de cette disposition, le liquide afflue de toutes parts vers le centre attractif, autour duquel on distingue non seulement un flux rayonnant (qu'accusent au besoin des poussières flottantes), mais plusieurs dépressions circulaires concentriques, qui sont, en creux, autant d'anneaux négatifs.

Lorsqu'il s'agit d'imiter les figures complexes des anneaux multiples bipolaires, on fait arriver les courants liquides (qui représentent les pointes positives) sur une plaque de verre à contour limité par une bordure de cire molle (comme pour les anneaux électrochimiques), en même temps qu'on aspire énergiquement, par 2, 3, 4, ... ouvertures pratiquées dans la plaque, ou mieux à l'aide d'un siphon unique communiquant avec autant de tubes qui aboutissent à la surface du liquide, jusqu'à ce que le

régime permanent soit établi. Alors on voit, d'une part, les anneaux positifs *en relief* et, de l'autre, les anneaux négatifs *en creux*. Ce sont bien là des effets opposés. En comparant les figures obtenues ainsi avec celles que fournit l'électricité, pour des dispositions correspondantes (lesquelles sont très variées), on leur trouve une grande analogie de conformité. Il faut dire toutefois que cette similitude des effets inverses ne présente pas, à beaucoup près, la même netteté que celle des anneaux directs.

Dans tout ce qui précède, il n'a été question que d'anneaux produits au moyen d'électrodes punctiformes ou acuminées. Mais les expérimentateurs font aussi usage d'*électrodes linéaires* planes ou courbes, consistant en lames métalliques disposées verticalement dans le liquide électrolytique. Les effets ainsi obtenus sont imités, dans notre méthode hydraulique, par l'emploi de courants liquides s'écoulant en nappes planes ou courbes par des tubes à fentes linéaires, ou seulement en faisant arriver les courants contre des plaques minces, à bords inférieurs tranchants et préalablement mouillés.

Nous pourrions suivre, jusque dans les détails, les effets comparatifs des deux phénomènes que nous étudions; nous ferons seulement remarquer que maintes particularités des anneaux électrochimiques, telles que le défaut de verticalité des électrodes, l'inégale distance des pointes à la plaque, l'influence des formes du contour de celle-ci, etc., trouvent leurs effets analogues dans les anneaux hydrodynamiques.

De même qu'on projette les anneaux électrochimiques, on peut aussi projeter les anneaux liquides. On fait ainsi passer sous les yeux des spectateurs successivement toutes les phases du phénomène, depuis les anneaux fixes de $0^m,01$ de diamètre jusqu'aux anneaux de $0^m,10$ et plus, puis les ondes vibrantes, les jets rayonnants au travers, ainsi que les ondes mobiles. En donnant au liquide pulsant une

couleur différente de celle du liquide résistant, on met en évidence les effets du flux pulsant et ceux du frottement.

En résumé, on voit, d'après ce qui précède, qu'il est possible d'imiter, par les courants d'eau continus, tous les effets relatifs au phénomène électrochimique des anneaux colorés, simples ou composés (sauf la coloration) et par suite les formes des figures équipotentielles d'écoulement de l'électricité.

De cette série de vérifications comparatives, il résulte qu'il y a complète analogie entre les deux ordres de phénomènes et qu'il est rationnel de conclure de l'analogie des effets à l'analogie des causes : c'est-à-dire que les anneaux électrochimiques de diverses sortes sont dus, comme les effets hydrodynamiques, à des courants se propageant *en ondes*.

SUR L'EMPLOI DES ÉCRANS DIFFUSANTS EN PHOTOMÉTRIE ;

PAR M. A. CROVA.

L'emploi des écrans diffusant par transmission la lumière qui tombe sur leur surface est très fréquent en photométrie ; on les emploie généralement pour recevoir la lumière qui émane des deux sources à comparer, et à juger ainsi de l'égalité d'intensité. En observant la lumière diffusée par transmission, on a l'avantage de pouvoir se mettre plus facilement à l'abri de tout rayonnement direct, et, si les deux surfaces sont assez petites, amenées au contact, et assez faiblement éclairées, on se trouvera dans d'excellentes conditions de précision. Bouguer (1) avait employé comme diffuseur une simple feuille de papier

(1) *Traité d'optique sur la gradation de la lumière*, p. 9. Paris ; 1760.

blanc ou huilé, ou encore une lame de verre dépoli; il observe toutefois que le papier huilé et le verre dépoli ont quelquefois plus de transparence qu'il n'en faut. Mais le degré de translucidité de ces écrans est exposé à varier très inégalement en ces divers points, par suite des altérations qu'ils subissent au contact de l'air; il faut, de plus, qu'un diffuseur ne laisse passer directement aucun rayon de lumière, et que, par suite, on ne puisse voir la position d'un foyer lumineux que l'on regarde à travers le diffuseur ; beaucoup de verres dépolis du commerce ne satisfont pas à cette condition, ou n'y satisfont plus au bout de quelque temps, lorsque le frottement ou le défaut de propreté en a un peu altéré la surface.

Foucault (1) s'est servi dans le même but d'un écran diffusant formé d'une légère couche d'amidon que l'on a laissé se déposer très uniformément sur une glace; la couche étant sèche, on la protège par une autre glace fixée par ses bords sur la première, en évitant tout contact avec elle; on arrive à ce résultat en collant préalablement sur la deuxième glace un encadrement formé de minces bandes de papier.

Cet écran est très commode et très sûr; il donne une grande uniformité d'éclairement quand on le place dans un champ lumineux constant, ne modifie pas la teinte de la lumière incidente et ne s'altère pas avec le temps. Sa préparation est assez délicate : on délaye de l'amidon de blé dans de l'eau distillée, on passe le liquide à travers un tissu très fin et, après l'avoir laissé déposer un moment, on décante le liquide laiteux, qui est ensuite vivement agité et versé à l'aide d'une pipette sur une glace disposée bien horizontalement sur un pied à caler du genre de ceux que l'on emploie en photographie; la glace doit avoir été préalablement nettoyée avec le soin le plus méticuleux;

(1) *OEuvres complètes*, p. 100.

quand le liquide laiteux s'est bien étendu jusqu'aux bords, on le laisse reposer, puis on donne à la glace une très légère inclinaison au moyen d'une des vis du pied, et l'on produit l'écoulement de l'eau au moyen d'une bandelette de papier à filtrer faisant fonction de siphon; on laisse enfin sécher sur place. Le liquide laiteux doit être immédiatement employé, et la température ne doit pas dépasser 18°; l'expérience indique facilement quel est le degré d'opacité qu'il faut donner au liquide (1).

Chaque globule d'amidon peut être considéré comme un sphéroïde transparent; il transforme la lumière parallèle incidente en un faisceau très convergent qui s'étale ensuite en une nappe conique divergente; chacun des grains donne ainsi à la lumière qui tombe à sa surface, soit directement, soit après avoir déjà traversé d'autres grains, une divergence considérable, et l'ensemble des nappes coniques provenant des divers grains donne par sa superposition un champ lumineux d'une intensité constante, même dans des directions assez inclinées sur la normale.

En général, dans la confection de ces écrans, on est porté à donner trop d'opacité à la couche; il suffit de lui laisser l'épaisseur nécessaire pour qu'en regardant le soleil à travers l'écran on ne puisse en distinguer ni les contours, ni même la position.

L'écran Foucault étant, pour certaines applications, un peu trop opaque, j'ai réussi à en obtenir de plus translucides et d'une homogénéité remarquable en faisant usage d'une fécule dont les grains soient sensiblement sphériques, d'une grande limpidité et de dimensions aussi petites que possible.

L'examen microscopique d'un grand nombre de fécules m'a montré que l'une des plus appropriées à la construc-

(1) Je dois la plupart de ces indications à l'obligeance de M. Deleuil.

tion d'un écran diffusant est celle de betterave; ses grains sont d'une remarquable uniformité, sensiblement sphériques, et tellement petits que, vus au microscope, ils montrent le mouvement brownien; leur diamètre est, en moyenne, $0^{mm},0027$, tandis que ceux de la fécule de blé, moins réguliers, ont un diamètre moyen environ 7 fois plus grand.

La graine de betterave est mise à tremper plusieurs jours dans de l'eau souvent renouvelée; lorsqu'elle est suffisamment gonflée, on coupe chaque grain en deux au moyen d'un scalpel très fin, et, avec une aiguille coupante, on détache, en se servant de la loupe, les petits paquets de fécule contenus dans le grain, qui apparaissent sous la forme de petits points blancs, en évitant autant que possible le mélange avec les couches voisines colorées en brun. Cette fécule est broyée avec de l'eau dans un mortier en verre, et le liquide laiteux est passé à diverses reprises à travers une mousseline très fine, afin de la débarrasser des plus gros fragments de tissu cellulaire; le reste de l'opération se fait comme je l'ai indiqué ci-dessus; cette préparation est très longue, mais elle donne des écrans d'une finesse et d'une uniformité de grain remarquables.

On peut encore se servir de glaces dépolies; ici, il est bien plus difficile d'être maître du degré d'opacité de la surface dépolie et de lui donner l'uniformité nécessaire. Cette surface est du reste extrêmement altérable et d'une instabilité remarquable; le moindre frottement, un contact même léger avec une surface organique, suffisent pour produire un changement local d'opacité auquel il est impossible de remédier; aussi, lorsque l'on a un verre dépoli satisfaisant aux conditions voulues, faut-il, comme pour l'écran Foucault, le protéger d'une manière définitive par une glace transparente fixée sur ses bords sans la toucher, comme nous l'avons déjà dit.

Il est préférable, si l'on veut une opacité plus grande, de se servir de deux glaces, dont les surfaces dépolies sont tournées en regard l'une de l'autre, en évitant, comme nous l'avons déjà dit, tout contact direct.

On dépolit le verre au moyen de grès ou d'émeri réduits en une poussière très fine dont les grains ont une dimension uniforme; on arrive à obtenir cette uniformité de grain par des lévigations méthodiques; on délaye la poudre dans l'eau, et on laisse reposer le liquide opaque pendant un temps déterminé; on décante le liquide trouble et l'on recueille le dépôt qui s'est formé pendant un certain nombre de minutes; une nouvelle décantation suivie d'un nouveau repos donnera des grains encore plus fins, et ainsi de suite, jusqu'à ce que le liquide soit devenu complètement limpide, le dépôt exigeant un temps d'autant plus long que la finesse des grains est plus grande : on classe ainsi la poudre en numéros de plus en plus fins.

En frottant vivement une glace, dans tous les sens, avec un frottoir recouvert d'une pâte de l'une de ces poudres avec de l'eau, on creuse sur la surface du verre une infinité de sillons, tous sensiblement de même profondeur, et orientés indifféremment dans tous les sens; lorsque ces sillons sont assez nombreux pour qu'aucun rayon de lumière ne traverse plus directement la lame de verre, mais que tous, sans exception, se réfractent à travers les sillons prismatiques ainsi obtenus, on lave la glace à grande eau et on la sèche avec soin ; c'est dans cet état qu'elle doit être recouverte d'une lame de verre et conservée pour l'usage.

Si une pareille surface est touchée par un corps gras, comme l'est toujours la peau, même dans son plus grand état de propreté, ou si des poussières s'y incrustent, ces substances remplissent partiellement les sillons ainsi creusés, et en modifient localement l'opacité. Si l'on frotte cette surface avec un frottoir quelconque, par exemple

avec une peau de daim bien préparée et absolument dégraissée, on enlève ainsi quelques-unes des arêtes saillantes, taillées dans le verre dans l'opération de dépolissage, et l'on substitue à une arête prismatique un élément de facette plane qui laisse passer la lumière et augmente la translucidité.

C'est ainsi que s'explique le polissage du verre, dont on a augmenté graduellement la transparence par un dépolissage méthodique avec des poussières de plus en plus fines pour l'amener au douci le plus fin; si alors on frotte vivement le verre avec un frottoir enduit d'une substance incapable de rayer le verre, mais jouissant d'une certaine plasticité jointe à une ténacité suffisante, telle que la potée d'étain, cette substance se moule dans les rayures très fines qui sont séparées l'une de l'autre par des arêtes nécessairement très minces de verre, et par un frottement énergique on finit par faire sauter ces arêtes, dont chacune laisse à sa place une base formée par une facette plane infiniment petite; si toutes les rayures ont même profondeur, l'enlèvement de toutes les arêtes qui les séparent donne une surface composée d'une infinité de petits éléments contigus et situés dans le même plan, c'est-à-dire parfaitement transparents.

Enfin, on peut encore se servir, comme écran diffusant, de verres opales ou émaillés, c'est-à-dire de verres dans la pâte desquels a été incorporé par fusion un précipité chimique d'une extrême ténuité; dans certains verres opales, ce précipité est du phosphate de chaux; dans les verres émaillés, c'est généralement du stannate de plomb; il est très difficile de préparer par simple fusion des verres opales ou émaillés d'une opacité suffisamment uniforme pour les besoins de l'optique; cependant, depuis quelque temps, on a réussi à obtenir des verres opales très homogènes d'un aspect laiteux, sans grain appréciable, que l'on dresse comme des glaces à faces bien parallèles, et qui ne per-

mettent pas de voir par transparence la position d'un foyer lumineux très intense ; mais ces écrans modifient, par un phénomène de diffraction, la teinte de la lumière incidente, et celle qu'ils diffusent paraît par contraste un peu rougeâtre ; un même obstacle est, en effet, plus efficace pour les radiations de courte longueur d'onde que pour celles de grande longueur d'onde ; c'est ainsi que les premiers rayons réfléchis par un miroir simplement douci, que l'on incline de plus en plus sur les rayons incidents, sont rouges ; il en est de même de la transmission à travers des milieux imparfaitement diaphanes. Ceci est une conséquence du principe de Babinet, que les rayons à ondes courtes périssent les premiers en présence d'obstacles qui n'ont rien de spécifique, et l'on comprend ainsi pourquoi la couleur qui persiste au travers d'une épaisse masse d'un milieu imparfaitement diaphane est ordinairement le rouge (1).

Cette altération de la teinte par les milieux opales n'offre aucun inconvénient, si le diffuseur est simplement employé à recevoir les deux lumières de même teinte dont on veut constater l'égalité ; mais elle devient un obstacle capital, si l'on emploie le diffuseur pour réduire dans un rapport déterminé l'intensité d'un foyer puissant, que l'on veut comparer à un étalon relativement très faible et de teinte différente.

Avant de se servir d'un écran diffusant, il importe de s'assurer que la lumière qu'il émet est complètement diffusée ou ne renferme aucune trace de lumière transmise directement.

Pour cela, je projette sur un écran, au moyen d'une lentille convergente, l'image d'une ouverture de $0^m,02$ à $0^m,03$ de diamètre par laquelle est transmis un faisceau de lumière solaire ; la lentille est recouverte d'un large écran

(1) Billet, *Optique physique*, t. I, p. 166.

noir muni d'un orifice circulaire, à peu près de même diamètre que le premier, centré sur sa surface; on s'assure d'abord qu'en recouvrant ce second orifice avec un écran opaque toute trace de projection disparaît, ce qui n'arriverait pas si l'écran noir laissait arriver de la lumière diffuse sur la lentille; si l'on recouvre la surface libre de la lentille avec le verre dépoli à étudier, le contour de la projection disparaît, et l'on observe sur l'écran une lumière qui se dégrade à partir du centre, d'autant plus rapidement que le diffuseur est plus translucide; la moindre trace de lumière transmise directement fait apparaître avec netteté le contour de la projection.

Les écrans diffusants fournissent une méthode très commode de réduire, dans un rapport connu et variable à volonté, l'intensité lumineuse d'un foyer. Avant d'étudier cette méthode, il est nécessaire de rappeler quelques définitions.

Soit une source de lumière rayonnant avec la même intensité dans toutes les directions, une sphère de platine incandescente par exemple; soit Q la quantité totale de lumière rayonnée par cette source : l'intensité de cette lumière est par définition la quantité de lumière reçue à l'unité de distance sur l'unité de surface; soit donc un écran sphérique de rayon égal à l'unité au centre duquel se trouve la source supposée réduite à un point ; l'intensité I sera

$$I = \frac{Q}{4\pi},$$

et si nous imaginons une sphère de rayon quelconque au centre de laquelle est placée la source, tous les points de cette surface feront partie d'un champ lumineux d'égale intensité; cette intensité sera

$$i = \frac{Q}{4\pi R^2}.$$

Cette supposition n'est pas en général admissible, parce que presque toutes les sources émettent dans diverses directions des quantités inégales de lumière. Si la source a la forme d'une surface de révolution autour d'un axe, les quantités de lumière émises dans des directions différentes dans un plan méridien seront représentées par les rayons vecteurs d'une surface engendrée par la révolution autour de cet axe de symétrie d'une courbe méridienne, dont la forme variera avec la nature de la source : c'est le cas des lampes à mèche circulaire, des bougies, des lampes à arc; dans le cas contraire (lampes à mèche plate, lampes à incandescence), la surface ne sera plus de révolution et le problème sera plus compliqué. On a l'habitude d'exprimer la quantité totale de lumière émise par une source de ce genre, en la faisant égale à celle d'une source hypothétique de rayonnement égal dans tous les sens, pour laquelle la surface considérée serait une sphère dont le rayon est obtenu en partageant une sphère dont la lumière occupe le centre en zones perpendiculaires à l'axe de révolution, multipliant la surface de chaque zone par l'intensité moyenne qui lui correspond et divisant la somme de ces produits par la surface de la sphère (1).

Dans la lampe Carcel, l'intensité est variable dans un plan méridien, et sa valeur horizontale est 1,32 de la moyenne sphérique.

C'est cette intensité *horizontale* qui a été prise pour unité. Cela posé, si nous essayons de réduire l'intensité horizontale par l'emploi d'un diaphragme variable, nous n'aurons pas de proportionnalité entre l'intensité et la surface et, de plus, la teinte pourra être altérée.

---

(1) Allard, *Mémoire sur l'intensité et la portée des phares* (*Annales des Ponts et Chaussées*, t. XII; 1876, 2e semestre). — Allard, *Experiences faites à l'Exposition d'Électricité* (*Annales des Ponts et Chaussées*, novembre 1883. — *Rapport du Jury de l'Exposition internationale d'Électricité*, t. II, p. 318; Paris, 1883).

En effet, chaque point d'une flamme émet une lumière d'intensité et de teinte différentes; la base de la flamme est généralement plus bleuâtre et la pointe plus rougeâtre que le milieu qui est aussi la région la plus éclatante; au bas, a lieu l'afflux d'air non encore altéré par la combustion qui, se faisant en présence d'un excès d'oxygène, donne une haute température au détriment de la lumière; au sommet, la flamme est entourée d'une enveloppe d'air chargé des produits de la combustion; celle-ci étant ainsi peu active et se faisant à une basse température, la flamme devient rougeâtre et la combustion peut devenir incomplète et fuligineuse, si le tirage n'est pas suffisant ou la quantité de combustible trop grande.

En projetant sur la fente d'un spectro-photomètre l'image d'une flamme, on en analyse les diverses régions et l'on constate qu'elles n'ont pas même composition, comme nous venons de le dire.

Mais recevons la lumière de cette flamme sur un diffuseur satisfaisant aux conditions que nous avons précédemment énoncées, et en excluant par conséquent les verres opales qui modifient sa composition; chacun des points du diffuseur recevra la lumière de *tous* les points de la flamme, et, devenant lui-même une source lumineuse, diffusera dans tous les sens une lumière qui contiendra l'ensemble des radiations émises par les divers points de la source, atténuées dans un rapport déterminé, le même pour toutes; si la surface de ce diffuseur est précisément celle d'un champ lumineux d'égale intensité, elle rayonnera des quantités de lumière proportionnelles à sa surface, et de composition constante.

Mais alors il devient nécessaire de connaître la loi suivant laquelle l'intensité de cette lumière diffusée varie, en fonction de la distance, de l'obliquité et de la surface du diffuseur.

Toutes choses égales, d'ailleurs, la loi de variation en

fonction de la distance sera celle de l'inverse du carré, pourvu que le diamètre apparent de la surface diffusante vue de l'écran soit inférieur à une certaine limite inférieure facile à calculer, c'est-à-dire toutes les fois que la plus grande dimension linéaire de cette surface sera inférieure au cinquième de sa distance moyenne au point considéré de l'écran.

La loi de variation avec l'obliquité n'est pas connue, et change avec la nature du diffuseur; on peut la déterminer pour chaque cas particulier, en prenant comme source de lumière la surface diffusante recouverte d'un écran noir percé d'une ouverture de surface connue, une fente de $0^m,01$ de largeur et de longueur variable au moyen d'une vis micrométrique, placée dans un champ lumineux d'intensité constante, la lumière solaire réfléchie par le miroir d'un héliostat tombant normalement sur sa surface, par exemple : l'une des règles d'un photomètre de Foucault est mobile sur un plan horizontal autour d'un point passant par la verticale menée par le centre de la source lumineuse, sa tête étant munie d'un index mobile sur une graduation tracée sur la table qui supporte le photomètre; sur l'autre règle se trouve l'étalon carcel placé à une distance variable à volonté.

Le photomètre étant amené au zéro de la graduation reçoit la lumière émise normalement; on déplace le carcel de manière à obtenir l'égalité d'intensité, l'égalité de teinte étant obtenue en regardant l'écran Foucault à travers une cuve contenant un milieu absorbant qui ne laisse passer qu'une lumière à peu près monochromatique convenablement choisie, comme je l'ai déjà montré; soit D sa distance; déplaçant la règle de manière à recevoir la lumière émise sous un angle α, il faudra, pour obtenir l'égalité, éloigner la lampe à une distance plus grande D'; désignant par i l'intensité de la lumière émise normalement, et par i' celle que l'on observe sous l'angle α, on aura,

en désignant par L la distance constante du diffuseur :

$$\frac{i}{L^2}=\frac{C}{D^2},\quad \frac{i'}{L^2}=\frac{C}{D'^2},\quad \frac{i'}{i}=\frac{D^2}{D'^2}.$$

C est la valeur du carcel déduite de la pesée de la lampe; elle est constante pendant l'intervalle de deux déterminations consécutives. Recommençant ces déterminations par couples, c'est-à-dire amenant successivement la règle suivant la normale, puis immédiatement sous l'angle α', on aura autant de valeurs que l'on voudra des intensités sous différentes inclinaisons.

Il ne restera plus qu'à représenter graphiquement les résultats des observations, en construisant la courbe obtenue en prenant sur des lignes émanant d'un même point et faisant avec la normale des angles α, α', α'', ... des longueurs égales à $\frac{i'}{i}$, $\frac{i''}{i}$.

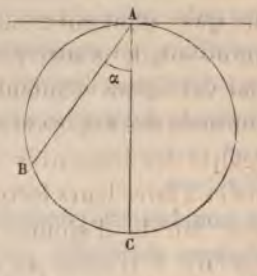
La forme de ces courbes est généralement celle d'une sorte d'ovale, symétrique seulement par rapport à la normale; avec les diffuseurs très translucides, cette ovale est très allongée dans le sens de l'axe, en accusant une dégradation très rapide d'intensité dès qu'on s'écarte de la normale; avec des diffuseurs de moins en moins translucides, l'ovale se renfle de plus en plus et s'approche d'une circonférence de cercle tangente au diffuseur; dans ce cas seulement, la diffusion a lieu suivant la loi du cosinus, car la corde AB (*fig.* 1) (intensité sous un angle α) est égale au diamètre (intensité suivant la normale), multiplié par le cosinus de l'angle α.

L'emploi des diffuseurs se restreint donc, en général, au cas où la lumière à étudier doit être réduite dans un rapport très considérable, car, dans le cas contraire, à une très faible distance angulaire de la normale, l'intensité décroîtrait rapidement, et une faible erreur sur le direction de la normale entraînerait des inexactitudes

d'autant plus grandes que le diffuseur serait plus translucide.

L'observation de chaque jour confirme ce que nous venons de dire : si l'on regarde une flamme entourée d'un globe dépoli translucide, celui-ci ne paraît pas uniformément éclairé, et la lumière qu'il entoure apparaît sous la forme d'un disque central, dont les bords se dégradent rapidement; la place de ce disque correspond aux rayons émis normalement ou très peu inclinés; au contraire, avec

Fig. 1.



d'autres globes très diffusants, la place de la lumière n'est plus visible, et le globe a l'apparence d'un disque plat uniformément éclairé, absolument comme, dans l'obscurité, un boulet de fer chauffé à blanc est vu sous la forme d'un disque plat d'éclat uniforme; dans ces deux cas, en effet, la loi du cosinus est applicable.

Le coefficient de réduction d'un diffuseur peut s'obtenir facilement et avec beaucoup de précision, en se basant sur les principes précédents.

Un faisceau de lumière solaire réfléchi horizontalement par le miroir d'un héliostat tombe sur une lentille convergente à foyer très court; on détermine exactement la position du foyer principal, en diaphragmant la lentille, s'il y a lieu, et l'on reçoit la nappe divergente normalement au verre dépoli, recouvert d'un écran noir muni de sa fente variable; celui-ci fonctionne comme l'une des

sources de lumière d'un photomètre de Foucault, dont l'autre source est un carcel, placé à une distance fixe d'un mètre; un second photomètre muni aussi de son carcel est placé à une assez grande distance du foyer, de manière à recevoir normalement les rayons qui sont contigus à ceux qui tombent sur le verre dépoli.

En déplaçant la lampe du second photomètre, on arrivera à rendre les éclairements égaux; on arrivera au même résultat, dans le premier photomètre, en rétrécissant convenablement la fente variable; deux observateurs déterminent au même instant les valeurs numériques qui assurent l'égalité dans les deux photomètres.

On peut, à défaut de soleil, se servir d'une lampe électrique à arc, mais les variations d'intensité de ces lampes obligent les deux observateurs à s'avertir mutuellement du moment où l'égalité des intensités est obtenue d'une manière permanente et à faire leurs lectures au même moment. Il est presque inutile d'ajouter que l'on regarde dans chaque photomètre à travers un milieu qui assure l'égalité des teintes, comme je l'ai déjà dit.

Enfin, on pourrait se servir, comme je l'ai fait plusieurs fois, d'un seul photomètre; mais alors il devient nécessaire de le transporter successivement à deux distances, l'une très rapprochée, l'autre très éloignée du foyer, et de faire les deux lectures successivement; cette seconde disposition, moins commode, est aussi moins exacte, car elle admet implicitement que l'intensité du foyer n'a pas varié dans l'intervalle des deux observations, ce qui peut être vrai lorsqu'on fait usage de la lumière solaire, par un ciel très pur, mais qui n'est jamais vrai avec les lampes électriques à arc.

Soient i l'intensité de la lumière émise par la surface s du diffuseur et x celle du champ dans lequel il est placé, on a

$$i = Kxs,$$

d'où

$$K = \frac{i}{xs}$$

en désignant par K le coefficient de diffusion suivant la normale.

Soient d la distance du foyer au diffuseur, l et l' les distances du diffuseur et du carcel dans le premier photomètre; D et l'' les distances du foyer et du carcel dans le deuxième photomètre; c et c' les valeurs des carcels du premier et du second photomètre, déduites des pesées des deux lampes avant et après la détermination; enfin I l'intensité de la lumière qui émane du foyer; on a

$$\frac{I}{D^2} = \frac{c'}{l'^2}, \quad x = \frac{I}{D^2}, \quad \frac{Kxs}{l^2} = \frac{c}{l'^2};$$

d'où

$$K = \frac{c}{c'} \frac{d^2}{D^2} \frac{l^2}{l'^2} \frac{l''^2}{s}.$$

Le réciproque de K, $N = \frac{1}{K}$, représente l'intensité en carcels du champ dans lequel doit être placé le diffuseur pour qu'un centimètre carré de sa surface émette normalement une lumière dont l'intensité égale 1 carcel. Cette constante sert à caractériser le diffuseur; elle représente son pouvoir diffusant suivant la normale, par un nombre dont la signification est bien précise et qui s'adapte commodément, comme nous le verrons plus loin, aux méthodes photométriques.

Je prendrai comme exemple les déterminations du 12 décembre 1884, faites par M. Garbe et moi, à l'aide de deux photomètres A et B, dont le premier porte le verre dépoli. La lumière employée était celle d'un régulateur Serrin muni de charbons Carré à mèche, de 12^{mm} de diamètre, recevant le courant d'une machine Gramme,

type d'atelier, actionnée par un moteur à gaz de quatre chevaux.

	c.	*c'.*	*d.*	D.	*l.*	*l'.*	*l''.*	S.
I...	1,089	1,12	1^{m},00	12^{m},245	0^{m},50	1^{m},00	0^{m},745	1^{cq},16
II...	1,089	1,12	1^{m},00	12^{m},245	0^{m},50	1^{m},00	0^{m},790	1^{cq},32

On en déduit

Pour la série I.....	K = 0,0008311,	N = 120,3
Pour la série II.....	K = 0,0008213,	N = 121,7
Moyennes.....	0,0008262	121,0

et la valeur du verre dépoli est de 121 carcels.

Le verre dépoli employé diffuse normalement les 0,0008262 de la lumière incidente ; l'intensité photométrique du foyer employé était, d'après les données numériques ci-dessus,

Dans la série I.....	290 becs Carcel
Dans la série II.....	230 »

Le travail électrique (intensité du courant en ampères, multipliée par la différence de potentiel en volts entre les pointes de charbon et divisée par g) dépensé dans la lampe a été en moyenne de 160^{kgm}, ce qui correspond à 128 carcels par cheval d'arc.

Il résulte de ce qui précède que l'emploi des diffuseurs donne un moyen de réduction qui permet de diminuer dans un rapport très considérable et connu l'intensité d'un foyer puissant; pour les lumières plus intenses, celle du soleil en particulier, il est nécessaire de faire usage de diffuseurs pour lesquels K ait une valeur encore beaucoup plus faible que celle qui correspond au verre dépoli que nous venons d'étudier.

RECHERCHES SUR LE FLUORURE PHOSPHOREUX;

PAR M. BERTHELOT.

Le fluorure phosphoreux est un gaz découvert récemment par M. Moissan, analogue au chlorure phosphoreux par le rapport et la condensation de ses éléments. Ce savant ayant bien voulu m'en remettre quelques flacons, avec une extrême obligeance, j'en ai fait l'objet de diverses expériences, principalement thermochimiques, que je vais exposer.

J'ai d'abord mesuré la chaleur dégagée lorsque ce gaz est absorbé par les solutions alcalines; cette détermination m'ayant inspiré quelques doutes sur la nature véritable de la réaction, j'ai étudié celle-ci par divers procédés chimiques, lesquels conduisent à admettre la formation d'un acide stable intermédiaire, dérivé des acides fluorhydrique et phosphoreux.

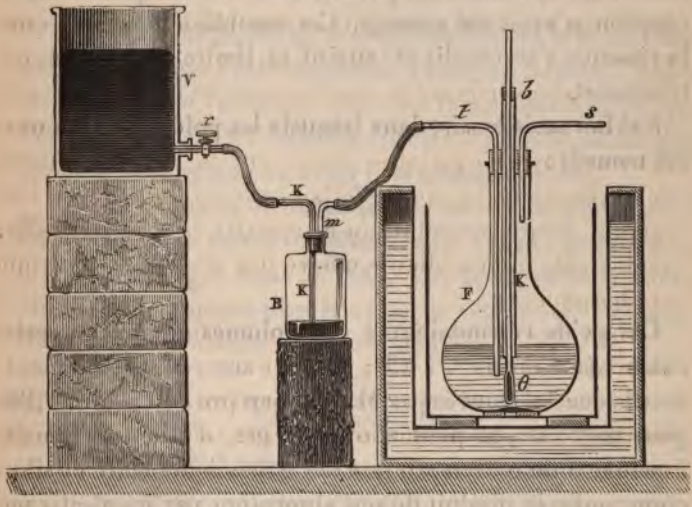
Voici mes observations, en commençant par les mesures calorimétriques.

Le gaz, déplacé au moyen du mercure, a été dirigé dans une fiole calorimétrique renfermant une solution de potasse étendue. Je reproduis ici le dessin des appareils, qui sont ceux que j'ai coutume d'employer dans les expériences de cet ordre. Il y avait, dans le cas présent, une petite variante de disposition, non dessinée dans la figure. En effet, les solutions de fluorures, même alcalines, attaquent toujours un peu le verre. Cette action, quoique négligeable dans les conditions de courte durée de l'expérience actuelle, a cependant pour effet d'altérer la surface du verre des thermomètres. Pour prévenir cet accident, le thermomètre n'était pas immergé directement dans la solution, mais plongé dans un tube de platine rempli de mercure et fermé par un bout, lequel était lui-même inséré dans le

bouchon de la fiole, à la place du tube bK, et immergé dans le liquide alcalin. Dans ces conditions, la communication de la température au thermomètre est un peu ralentie, mais cependant suffisamment rapide pour n'entraîner aucune correction appréciable.

Cet artifice, employé sur mon conseil par M. Guntz dans ses recherches sur les fluorures, est indispensable si l'on veut conserver intacts les thermomètres.

Fig. 1.



La fiole contenait 600^{cc} d'une solution de potasse, telle qu'un équivalent (47^{gr},1 KO) fût renfermé dans 2^{lit} de liqueur.

La fiole vide, avec ses accessoires, pesait 86^{gr}; le tube de platine 48^{gr},5; le mercure 100^{gr}; le thermomètre 21^{gr},6; la potasse 615^{gr},6.

Le tout évalué en eau représentait 611^{gr},4.

Le système, complètement ajusté, thermomètre compris, a été pesé sur une balance susceptible de peser 1^{kg} à un demi-milligramme près, la tare étant faite avec une fiole

semblable. Après chaque absorption, on a pesé de nouveau et l'accroissement de poids a donné, à un demi-milligramme près, le poids du fluorure phosphoreux absorbé.

L'absorption du fluorure phosphoreux par la potasse est facile et immédiate. On a opéré chaque fois sur un quart de litre environ. L'écoulement du gaz a duré de cinq à six minutes; le maximum thermométrique était atteint une minute après. Le refroidissement offrait, à partir de la minute suivante, une marche régulière et identique avec celle d'un système tout pareil, mais dans lequel aucune réaction n'avait été exercée. Ces contrôles montrent que la réaction s'accomplit et atteint sa limite dans un temps très court.

J'ai fait trois essais, dans lesquels les poids absorbés ont été trouvés :

$$\begin{aligned} &0^{gr},8845, \\ &0,978, \\ &0,955. \end{aligned}$$

Ces poids répondaient à des volumes gazeux compris entre 240^{cc} et 260^{cc}, à 15°; ce qui s'accorde sensiblement avec la densité trouvée par M. Moissan (on doit avoir $0^{gr},88$ pour 240^{cc}; $0^{gr},96$ pour 260^{cc}). Le gaz, d'ailleurs, fumait à peine; il ne renfermait que des traces de fluorure de silicium; enfin le produit de son absorption par les alcalis ne manifestait pas d'acide phosphorique en quantité sensible, sous l'influence du réactif molybdique.

Je donne ces détails comme contrôle, au moins approximatif, de la pureté du gaz, laquelle est difficile à vérifier tout à fait, surtout au point de vue de l'absence du pentafluorure.

Voici les données thermométriques de la première expérience, prise comme type.

Période préliminaire.

47e	minute.....	15,00
48	»	15,01
49	»	15,02
50	»	15,03
51	»	15,04
52	»	15,05
53	»	15,06
54	»	15,07

En même temps, on agite continuellement la fiole, saisie par son col, par l'intermédiaire d'un gros bouchon coupé en deux, serré lui-même avec une forte pince de bois que l'on tient à la main : cette condition est celle-là même dans laquelle l'absorption va avoir lieu ultérieurement.

A la 55e minute, on ouvre le robinet *r* et on commence à faire écouler le mercure du réservoir V dans le flacon, ce qui chasse le gaz dans la fiole. On agite celle-ci continuellement, comme plus haut, pour régulariser l'absorption. Voici la marche du thermomètre :

Période principale.

56e,5	minute..	15,30
58	»	15,62
59	»	15,96
60	»	16,36
61	»	16,72
62	»	16,85

A ce moment, tout le gaz est écoulé; on ferme le robinet *r* et on arrête l'écoulement du mercure.

La température a continué à monter encore pendant une minute, elle a été stationnaire pendant une autre minute, puis elle a descendu régulièrement, à raison de $\frac{1}{100}$ de degré par minute.

Période consécutive.

63e	minute.....	16,87
64	»	16,87
65	»	16,86
66	»	16,85
67	»	16,84
68	»	16,83

On a mis alors fin à l'expérience.

Comme contrôle on a vidé la fiole et on y a placé 600cc de la même solution de potasse. On en a amené la température à 16°,90, on a placé le tout dans la même enceinte, en opérant à blanc; de même que ci-dessus. On a suivi parallèlement la marche du thermomètre. On a trouvé que celui-ci baissait de 0°,01 par minute pendant 5 minutes. Sa marche était donc identique, pour une même température et un même milieu ambiant, avec celle du thermomètre calorimétrique, après que le courant gazeux avait été arrêté; ce qui prouve que la réaction chimique était alors terminée et qu'elle ne donnait plus lieu à aucun phénomène thermique ultérieur.

D'après les données de l'expérience ci-dessus, la variation de température

$$\Delta t = 1°,80 + \rho,$$

ρ étant la correction de refroidissement.

Cette correction est négative au début, positive à la fin. Elle se calcule par le procédé Regnault-Pfaundler en admettant une loi de proportionnalité aux deux variations initiale et finale (*Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 207).

On trouve ainsi

$$\rho = +0,02.$$

Le produit

$$1,82 \times 611,4 = 1112^{cal},75$$

exprime la chaleur dégagée par la réaction.

Cette quantité de chaleur a été développée pendant l'ab-

sorption de $0^{gr},8845$ de fluorure phosphoreux. Si on la rapporte aux poids équivalents, soit

$$PF^3 = 88^{gr},$$

on trouve

$$+109^{Cal},7.$$

On a opéré de même dans les deux autres expériences. En définitive, les trois expériences ont donné :

	$+109^{Cal},7$
	$+107^{Cal},1$
	$+106^{Cal},2$
Moyenne...	$+107^{Cal},7$

Ces trois chiffres ne sont pas aussi concordants que je l'aurais désiré; mais leurs écarts, faibles d'ailleurs, s'expliquent par la complexité de la réaction à laquelle ils répondent.

En effet, la transformation du fluorure phosphoreux par les alcalis n'est pas semblable à celle du chlorure phosphoreux; c'est-à-dire qu'il ne se forme pas uniquement un fluorure et un phosphite, conformément à l'équation

$$PF^3 + 5(KO, HO) = 3KF + PO^3, 2KO, HO + 4HO.$$

Des doutes se sont élevés tout d'abord à cet égard dans mon esprit, en comparant la chaleur dégagée avec celle que produit la réaction du chlorure phosphoreux liquide sur la potasse, soit $+132^{Cal},4$;

Même avec le bromure phosphoreux, on a $+130^{Cal},6$ (1).

Si la réaction était la même, on en conclurait que la décomposition du fluorure phosphoreux par l'eau dégagerait seulement $+30^{Cal},5$, c'est-à-dire moins de la moitié de celle de la chaleur dégagée par le chlorure gazeux dans les mêmes conditions ($+70^{Cal},5$). D'où résulterait une chaleur de formation beaucoup plus grande pour le premier corps, à partir de ses éléments (2).

(1) BERTHELOT et LOUGUININE, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VI, p. 307.

(2) En admettant que la formation de l'acide fluorhydrique dégage au-

En réalité, le fluorure phosphoreux ne se décompose pas simplement en fluorure et phosphite; mais il donne naissance à un acide fluophosphoreux, comparable sans doute aux acides fluosilicique et fluoborique : l'individualité du fluor se manifeste ici une fois de plus. C'est ce que j'ai vérifié notamment par les dosages alcalimétriques, effectués au moyen des matières colorantes nouvelles, dont M. Joly a défini si élégamment les propriétés vis-à-vis de l'acide phosphorique.

J'ai étudié d'abord avec ces matières la neutralisation de l'acide phosphoreux, ou plus exactement celle de la liqueur obtenue en dissolvant dans l'eau le chlorure phosphoreux; ce qui fournit de l'acide chlorhydrique, $3HCl$, et de l'acide phosphoreux, PO^3.

Pour un poids

$$PCl^3 = 137^{gr},5,$$

j'ai trouvé, en opérant avec une solution alcaline de potasse et en employant une trace de matière colorante :

	Unités de saturation.
Avec l'hélianthine (A).....	4,0
Avec l'hélianthine (B).....	5,0

Si l'on tient compte des trois unités correspondant à l'acide chlorhydrique, $3HCl$, on voit que l'acide phosphoreux se comporte comme monobasique vis-à-vis de l'hélianthine (A), précisément comme l'acide phosphorique; tandis qu'il se comporte comme bibasique vis-à-vis de l'hélianthine (B), toujours comme l'acide phosphorique (1).

---

tant ou plus de chaleur que celle de l'acide chlorhydrique; ce qui est très vraisemblable.

(1) Avec le tournesol, la limite de saturation est incertaine, à cause du caractère progressif du virage de la teinte. Elle est comprise entre 4 et 5 unités avec le chlorure phosphoreux. L'acide phosphoreux se comporte aussi sous ce rapport comme l'acide phosphorique.

Les mêmes réactifs peuvent être employés pour caractériser la décomposition du fluorure phosphoreux par les alcalis. Il suffit de connaître le titre alcalin primitif de la liqueur; puis, après la réaction, d'y ajouter un excès d'un acide franchement caractérisé et à fonction unique, l'acide sulfurique par exemple, et de prendre le titre de la liqueur résultante avec les deux hélianthines. L'hélianthine (A) a fourni ainsi :

	Unités de saturation.
Pour $PF^3 = 88^{gr}$.....	3,2

L'hélianthine (B), qui est moins nette, a fourni 4 unités environ.

On voit que la saturation de l'alcali par le fluorure phosphoreux va moins loin, d'une unité environ, que par le chlorure phosphoreux.

Ainsi, ces chiffres montrent que l'alcali n'a pas transformé simplement le fluorure phosphoreux en acides fluorhydrique et phosphoreux : la capacité de saturation étant moindre d'un quart avec l'hélianthine (A), et la dose même d'acide phosphoreux un peu inférieure à un équivalent, d'après la comparaison des deux chiffres. Pour aller plus loin, il faudrait connaître la composition réelle de l'acide fluophosphoreux. Deux hypothèses peuvent être proposées à cet égard.

1° Si l'on admet, par analogie avec les acides fluosilicique [soit SiF^4, 2HF (bibasique)] et fluoborique BF^3, HF (monobasique), que la basicité de l'acide fluophosphoreux est égale à celle de l'acide fluorhydrique qui entre dans sa constitution

PF^3, HF monobasique, par exemple,

il en résultera que la transformation la plus simple du fluorure de phosphore répondrait à l'équation

$$2PF^3 + 5HO = PO^3, 2HO + PF^3, HF + 2HF$$

et elle accuserait avec l'hélianthine (A) 4 unités de saturation pour $2PF^3$, soit 2 unités pour PF^3; au lieu de 4 unités qui répondraient à la formation pure et simple de l'acide phosphoreux.

D'après ces données et d'après les essais faits avec la seconde hélianthine, l'équation de la décomposition sous l'influence des alcalis aurait été à peu près, dans les conditions de mes essais,

$$5PF^3 + 20HO = PF^3, HF + 11HF + 4(PO^3, 2HO).$$

On conçoit d'ailleurs que la proportion d'acide phosphoreux régénéré puisse varier un peu d'une expérience à l'autre : ce qui explique les petites oscillations des mesures calorimétriques.

2° On peut encore admettre, par analogie avec certains acides métalliques, la formation d'un acide fluoxyphosphoreux, tel que

PO^2F, comparable à PO^5 :

un tel acide donnerait lieu à une perte d'un quart sur la capacité de saturation mesurée avec l'hélianthine A ; ce qui répondrait sensiblement aux nombres observés.

Quoi qu'il en soit, l'acide fluophosphoreux ainsi formé est assez stable : son sel de potasse, porté à l'ébullition pendant quelques instants en présence d'un grand excès d'alcali, ne se change pas en phosphite et fluorure. J'ai retrouvé en effet après l'ébullition le même degré de saturation (3, 2) qu'auparavant, avec l'hélianthine (A).

L'existence de cet acide, et probablement aussi celle d'un acide fluophosphorique analogue, empêchent de doser le phosphore en présence du fluorure par les méthodes ordinaires; même lorsqu'on chasse d'abord l'acide fluorhydrique par évaporation en présence de l'acide sulfurique.

On voit par là que le fluor, malgré ses analogies avec le

chlore, s'écarte cependant beaucoup plus de cet élément que ne le font le brome et l'iode. Il manifeste en particulier une tendance bien plus marquée à former des dérivés condensés et des combinaisons complexes.

SUR LES ÉTHYLBENZINES CHLORÉES,

PAR M. ISTRATI.

MÉTHODES GÉNÉRALES DE PRÉPARATION. BENZINES CHLORÉES.

QUELQUES MOTS SUR LE CHLORURE D'ALUMINIUM.

OErsted, en découvrant le chlorure d'aluminium, a rendu un double service à la Chimie. En réduisant ce corps par le sodium, la Chimie inorganique s'enrichit d'un des plus curieux métaux, qui ne tardera pas sans doute à devenir l'un des plus utiles.

Si ce premier et intéressant service a été rendu par le chlorure d'aluminium, presque immédiatement après sa découverte, à la Chimie inorganique, l'importance de celui que ce corps rend à la Chimie organique, depuis 1877, époque à laquelle MM. Friedel et Crafts découvrirent ses propriétés, ne fait que grandir de jour en jour.

Dans ce deuxième cas, ce n'est pas un seul corps, mais des centaines qui ont pris naissance.

Bien plus, le fait particulier observé au début s'érige maintenant en une méthode utile et générale, grâce à laquelle on peut actuellement, dans la série aromatique, créer de nombreux corps et vérifier des faits mal connus. Parmi les méthodes employées comme moyen de synthèse

dans cette série, celle qui repose sur l'emploi du chlorure d'aluminium, non seulement parce qu'elle ne le cède en rien aux autres, mais par ses nombreuses applications, par sa simplicité et surtout par les bons rendements qu'elle donne et la facilité relative de la préparation des corps qu'on met en présence, est devenue certainement la plus utile et la plus féconde.

Ayant donné la préférence à cette méthode pour obtenir les éthylbenzines chlorées, pour justifier cette préférence, j'éprouve le besoin d'indiquer, le plus brièvement possible, la partie pratique de cette question.

Les méthodes générales de synthèse employées dans la série aromatique ne sont pas nombreuses. Celle indiquée par M. Fittig a été la plus utile.

Elle consiste à combiner deux molécules dont l'une au moins soit aromatique, avec perte d'une partie des éléments constitutifs.

Cette méthode est due à M. Wurtz, qui le premier l'a employée dans la série grasse.

MM. Fittig et Tollens, en l'appliquant à la série aromatique, ont rendu un véritable service à la Science, non seulement par le grand nombre des corps qui ont pris naissance grâce à cette méthode, mais encore par la confirmation pratique de l'hypothèse si féconde et si ingénieuse de M. Kekulé, qui venait justement d'être lancée. Le premier corps qu'ils obtinrent fut l'éthylbenzine.

Mais la synthèse par le chlorure d'aluminium offre un champ bien plus vaste, et l'on va voir, par ce qui va suivre, le grand nombre de corps de fonctions diverses qui peuvent prendre facilement naissance grâce à cet agent.

Ce qui rend cette méthode véritablement pratique, ce sont les trois circonstances suivantes :

1° Les rendements sont beaucoup plus grands que par les autres moyens. Il y a beaucoup de réactions, et j'en citerai dans la suite de cette étude, par exemple dans le

cas des éthylbenzines chlorées, où l'on atteint facilement le maximum de rendement.

2° La simplicité des corps qu'on peut mettre en présence. C'est une question très importante de prix de revient et de temps.

Prenons un exemple. Pour obtenir les éthylbenzines par la méthode de M. Fittig, on doit mettre en présence le sodium, le bromure d'éthyle et le chlorure de phényle.

Même en dehors de la question du prix, ce n'est pas chose facile que d'obtenir rapidement ces corps à l'état de pureté. Et encore sont-ce là les corps les plus faciles à obtenir, que je prends comme exemples. Tous ces inconvénients disparaissent dans la méthode de MM. Friedel et Crafts. On trouve partout de la benzine pure, chacun peut préparer l'éthylène. Le chlorure d'aluminium suffit pour achever la réaction.

3° La facilité de la méthode. Le chlorure d'aluminium se prête à des réactions presque industrielles, car, pour ma part, j'ai fait réagir ce corps sur plus de 1^{kg} de substance à la fois.

La réaction une fois en train, on peut utilement employer son temps à autre chose, considération assez sérieuse, dans ce temps de recherches et de concurrence scientifique.

Pour résumer cette étude d'introduction, je me bornerai à énumérer les fonctions aromatiques qui ont profité jusqu'à présent de l'action synthétique du chlorure d'aluminium.

MM. Friedel et Crafts, dans leur première Note présentée à l'Académie sur ce sujet, disaient, entre autres choses sur leur procédé, que c'est une « méthode générale de synthèse propre à fournir *un nombre illimité d'hydrocarbures* et même de composés oxygénés » (1).

(1) C. Friedel et J.-M. Crafts, *Sur une nouvelle méthode générale de*

Cette vue se vérifie chaque jour. On compte par centaines les nouveaux carbures aromatiques fournis par cette méthode. Le premier obtenu a été l'amylbenzine. La benzine, ainsi que les autres noyaux aromatiques, peut déjà contenir des radicaux aromatiques ou gras, des éléments halogénés ou encore le groupe AzO^2, comme on verra plus loin; cela n'empêche pas de fournir à cette molécule, par l'action du chlorure d'aluminium, de nouveaux éléments, sauf pour les corps qui contiennent des oxhydryles alcooliques ou acides (1).

Dans les derniers temps, MM. Friedel et Crafts ont fait connaître une nouvelle source de production d'hydrocarbures, dans l'action décomposante du chlorure d'aluminium sur la benzine. Ils ont ainsi obtenu le diphényle, l'éthylbenzine, le toluène, etc.

Inutile de rappeler ici les nombreuses synthèses qui ont encore été effectuées à l'aide du chlorure d'aluminium dans les autres ordres de fonctions organiques telles que les acétones, les aldéhydes, les phénols, les acides et les nitriles.

D'après ce succinct exposé, on peut facilement voir toute la portée de cette méthode, tout ce qu'on lui doit déjà et ce qu'on est en droit d'en attendre. Grâce à ses avantages indiscutables, grâce à la facilité qu'on a de se procurer actuellement le chlorure d'aluminium, la Chimie organique s'enrichit chaque jour de nombreuses découvertes.

Pour ma part, encouragé par tout ce que je voyais autour de moi dans le laboratoire de M. Wurtz, grâce aux bons conseils de M. Friedel, je ne pouvais hésiter à profiter des avantages de cette méthode, pour mener à bonne

---

synthèse d'hydrocarbures, d'acétones, etc. (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIV, p. 1392; *id.*, juin 1877, t. LXXXV; juillet 1877, p. 74).

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIV, juin 1877. Deuxième Note de MM. C. Friedel et Crafts, p. 1450.

fin la synthèse, non encore faite, des éthylbenzines chlorées. Maintenant que mon espoir a été réalisé, je n'ai pas voulu commencer l'exposition spéciale de mes recherches sans rendre cet hommage bien mérité à la précieuse méthode des deux grands et sympathiques savants, MM. Friedel et Crafts.

Dans le travail qu'on va lire, j'ai été tout particulièrement guidé par les conseils bienveillants de M. Friedel, et c'est pour moi un devoir bien doux de témoigner ici tous mes remerciements et ma reconnaissance à cet illustre maître.

Mes recherches ont été commencées dans le laboratoire de M. Wurtz et terminées dans celui de M. Schützenberger. J'ai la douleur de ne pouvoir témoigner tous mes sentiments de profonde reconnaissance au regretté M. Wurtz, dont les précieux conseils ne m'ont jamais fait défaut. Mais je me fais un plaisir d'exprimer à M. Schützenberger mes remerciements pour l'hospitalité qu'il m'a si gracieusement accordée et pour les indications qu'il a bien voulu me donner.

SUR LES BENZINES CHLORÉES.

A. Mode général de préparation.

Pour arriver à obtenir les éthylbenzines chlorées, il y avait deux procédés à employer. Le premier, qui paraît aussi le plus simple, consisterait à partir des éthylbenzines pour les chlorer ensuite. Mais une chose capitale s'opposait à cela : c'est qu'on aurait affaire à trois isomères non séparés jusqu'à présent, pour les diéthylbenzines de même que pour les tri- et les tétraéthylbenzines. Or, dans ces cas-là, on ne peut rien faire de bien net. Ajoutons à cela qu'on ne peut pas facilement obtenir les éthylbenzines supérieures en quantité un peu notable.

Le second procédé consiste à partir des benzines chlorées,

pour les éthyler ensuite. Si ces benzines chlorées ne peuvent pas toutes s'obtenir facilement, du moins peut-on avoir un certain nombre d'entre elles en grande quantité et même dans un état de pureté très satisfaisant.

Donc, les corps qui servent ici de point de départ pouvant être obtenus très purs, je me suis arrêté à ce dernier procédé : il m'a parfaitement bien réussi.

Mais ce n'est pas à dire que le premier procédé doive être complètement abandonné, et j'ai moi-même l'intention de compléter ultérieurement la présente étude par l'emploi de ce procédé inverse.

Il est donc utile de faire un court exposé sur les corps que j'ai employés comme point de départ, ainsi que sur la manière d'opérer.

Je tiens d'autant plus à le faire que j'ai observé, pendant la préparation de ces benzines chlorées, des faits qui me paraissent assez intéressants.

Pour arriver à obtenir les benzines chlorées, je n'avais pas à choisir entre beaucoup de méthodes. La plus pratique et la plus employée maintenant, qui est due à M. Hugo Müller, consiste à diriger un « courant de chlore dans une solution saturée d'iode dans la benzine; le gaz est complètement absorbé » (1).

Je me suis fié à cette méthode avec d'autant plus de raison que, comme l'a très bien prouvé M. Jungfleisch, dans son intéressante étude, elle « peut être appliquée d'un bout à l'autre de la série avec une égale facilité » (2).

En même temps, je dois ajouter que les produit obtenus ont été facilement purifiés, grâce à l'appareil si commode et si pratique de distillation dû à MM. Le Bel et Henninger.

Des appareils à six boules, d'une hauteur moyenne de

(1) Hugo Müller, *Journal of the Chemical Society*, t. XV, p. 41, février 1862. Note : *Répertoire de Chimie pure*, p. 427; 1862.

(2) Emile Jungfleisch, *Recherches sur les dérivés chlorés de la benzine* (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XV, p. 204; 1868).

$0^m,20$ à $0^m,25$, m'ont servi au fractionnement, même pour le dernier terme de la benzine pentachlorée.

L'appareil qui m'a servi pour la chloruration est des plus simples. Deux grands générateurs de chlore sont mis en communication avec un même tube adducteur qui plonge dans la benzine iodée, à l'intérieur d'un ballon chauffé au bain de chlorure de calcium.

L'acide chlorhydrique, formé dans la réaction, se dégage par un second tube qui traverse un réfrigérant à reflux, terminé lui-même par un tube vertical qui plonge de $0^m,03$ à $0^m,04$ dans un flacon renfermant de l'eau.

La réaction, commode, il est vrai, par le peu de surveillance qu'elle demande, est très longue. Dans un cas où j'avais pris 4^{kg} de benzine, il a fallu faire passer le chlore pendant vingt-huit jours, à raison de douze heures par jour. D'après ce que j'ai pu facilement observer, le chlore est d'autant moins absorbé que la chloruration est plus avancée. Au contraire, plus la température est voisine du point d'ébullition du mélange existant au même instant, plus le chlore est facilement absorbé.

Le seul inconvénient, celui qui exige surtout la surveillance de l'appareil, c'est que le tube du réfrigérant, ainsi que celui qui descend verticalement, se trouvent souvent bouchés par la benzine hexachlorée qui est très volatile, quoiqu'elle fonde à 226°.

Pour me rendre mieux compte de la manière dont je devais opérer, il m'a suffi de me rappeler que dans cette réaction M. Jungfleisch avait obtenu les corps suivants :

	Points d'ébullition.
C^6H^5Cl liquide.....	132,5
$C^6H^4Cl^2$ (1, 4) solide.....	173,2
$C^6H^3Cl^3$ (1, 2, 4) liquide..	206
$C^6H^2Cl^4$ (1, 2, 4, 5) solide.	243,6
C^6HCl^5 solide.....	272
C^6Cl^6 solide.....	326

Comme j'avais déjà pu me procurer plusieurs kilogrammes de chlorure de phényle, d'une pureté remarquable, j'avais hâte d'obtenir seulement les quatre termes suivants.

Dans une première préparation, j'ai employé 2^{kg} de benzine pure cristallisable, à laquelle j'ai ajouté 20^{gr} d'iode. Après quatorze jours de chloruration, voulant surtout obtenir le second et le troisième terme, j'ai distillé le produit obtenu, dans le ballon même, en renversant seulement le réfrigérant, jusqu'à 150°.

Tout ce qui avait passé avant cette température a été de nouveau soumis à la chloruration; le reste, transvasé dans un ballon à distillation Wurtz, a été fractionné jusqu'à 285°; ce qui restait alors dans le ballon était très probablement le dernier terme.

Ces produits, de même que ceux obtenus dans la seconde chloruration — de vingt-huit jours — qui contenaient les produits supérieurs, ont été soumis à des distillations nombreuses, après plusieurs lavages à la potasse, pour enlever l'iode, d'abord avec des colonnes à trois boules, et ensuite avec des colonnes à six boules enveloppées de ouate.

Ces distillations ont été répétées au moins dix fois, d'abord de 10° en 10°, ensuite de 5° en 5°. Comme les corps recueillis étaient alternativement solides et liquides, on séparait les cristaux et on les essorait à la trompe. Ensuite on rectifiait à plusieurs reprises, de degré en degré, les produits déjà séparés, jusqu'à leur parfaite purification.

Le reste, qui ne passait pas à 275°, a été repris, jusqu'à épuisement, par l'alcool bouillant, pour isoler toute la benzine pentachlorée, que j'ai purifiée ensuite par distillation. On sait que la benzine hexachlorée, à laquelle elle était mélangée, est insoluble dans l'alcool même bouillant. Avec le poids de benzine employé, j'ai pu ainsi obtenir à l'état de parfaite pureté les quantités suivantes :

	gr
C^6H^5Cl.....	500
$C^6H^4Cl^2$ (1, 4).....	1605
$C^6H^3Cl^3$ (1, 2, 4).....	150
$C^6H^2Cl^4$ (1, 2, 4, 5)....	520
C^6HCl^5.....	260

Dans ce procédé d'ensemble, malgré tous mes efforts pour arriver à un meilleur résultat, je n'ai pu obtenir que 150gr de benzine trichlorée. Voulant en même temps épargner ma benzine bichlorée avec laquelle j'aurais pu l'obtenir très pure, ainsi que l'a montré M. Jungfleisch, j'ai eu recours au procédé de Mitscherlich, sur lequel je reviendrai un peu plus loin. Pour le moment, en dehors d'une observation spéciale relative aux points d'ébullition, qui aura sa place dans le Chapitre final, je me permets d'attirer l'attention des chimistes sur les points suivants :

Il me semble que l'ancien point d'ébullition de la benzine pentachlorée (175) est beaucoup plus juste que celui qu'on donne maintenant (172).

D'après l'observation de MM. Beilstein et Kourbatow, la benzine orthodichlorée se produit en très petite quantité en même temps que la benzine paradichlorée dans la même réaction.

Or, j'ai isolé par cristallisations et rectifications répétées 487gr de substance, sur lesquels 348gr passent d'une manière rigoureuse dans une colonne à six boules, haute de 0m,30, entre 178°-180°. Sur cette quantité, M. Friedel a trouvé 180gr du dérivé orthochimiquement pur (1).

On voit donc que le dérivé ortho, bouillant à 179°, se produit dans la proportion de 1 pour 100 par rapport à son isomère para. Ce fait est d'autant plus intéressant que, par le procédé synthétique, — 2 parties de perchlorure de phosphore et 1 partie d'orthochlorophénol, — on obtient des rendements très faibles.

(1) Friedel, séance de la Société chimique du 27 février 1885.

Je trouve encore une observation très intéressante dans ce sens, due à M. Jungfleisch. En parlant de la purification de la benzine paradichlorée, ce savant dit :

« Cependant, en opérant ainsi, il est très difficile de la purifier complètement, à cause d'une petite quantité de benzine monochlorée qu'elle renferme et qui maintient liquides les corps cristallisables. »

Or, il me paraît certain que c'est à l'orthodichlorobenzine que M. Jungfleisch avait affaire et non au chlorure de phényle. La raison est bien simple. La benzine paradichlorée, bouillant à 173°,2, peut être plus facilement mélangée à un isomère qui bout à 179° qu'au chlorure de phényle qui bout à 132°,5.

Voici un dernier fait, sur lequel je tiens à attirer l'attention des personnes qui pourront travailler sur ces corps : c'est le dégagement constant de HCl pendant les quatre ou cinq premières distillations ; dans les deux premières, il a lieu au moment où le thermomètre monte à 220°. Dans les suivantes, le fait se produit toujours à une température plus basse, pour persister pendant quelque temps entre 185°-220°.

Le dégagement est tellement abondant, qu'il est impossible de ne pas l'apercevoir. Il faut donc admettre qu'à cette température il y a un corps qui distille en se décomposant en partie, avec perte d'acide chlorhydrique.

Or, on sait que l'hexachlorure de benzine, à la distillation, se décompose en benzine trichlorée et 3 molécules d'acide chlorhydrique.

Faut-il admettre sa présence dans cette réaction, ou faut-il supposer la présence des corps C^6H^5Cl,Cl^2, $C^6H^4Cl^2,Cl^2$, etc., lesquels, en se décomposant par la distillation, donneraient naissance à l'une des deux benzines bichlorées qu'on trouve, et surtout à la benzine trichlorée?

B. — *Sur les produits du traitement par la potasse alcoolique des hexachlorures des benzines chlorées.*

Dans l'étude des éthylbenzines chlorées, j'ai dû préparer aussi celles qui sont trichlorées. On connaît les trois benzines trichlorées isomériques. Celle qu'on prépare le plus facilement jusqu'à présent, et qui, du reste, a été obtenue la première, c'est le corps 1,2,4.

Pour l'obtenir plus vite, j'ai dû m'adresser à l'hexachlorure de benzine, que j'ai décomposé par la potasse alcoolique à chaud.

J'ai été seulement très surpris en voulant purifier par distillation, avec l'appareil Le Bel-Henninger, d'une hauteur de 0^m, 20, à six boules, le produit huileux résultant, de trouver, outre la benzine trichlorée cherchée, une benzine tétrachlorée, la benzine pentachlorée et enfin la benzine hexachlorée.

Comme cette observation me paraît intéressante à plusieurs points de vue, je tiens à la présenter dans tout son ensemble.

La présence de ces trois corps parmi les produits de décomposition par la potasse alcoolique nous indique clairement qu'en dehors de l'hexachlorure de benzine, dans le cas où je me suis mis involontairement et dans lequel du reste on se met presque toujours, il y avait encore des produits de chloruration bien plus avancée, sur lesquels je reviendrai dans un instant.

Comme tout dépend de la pureté plus ou moins grande de l'hexachlorure de benzine employé, et que cette observation n'a pas encore été faite, je tâcherai de faire rapidement l'historique de la question, afin d'arriver ensuite à l'explication de ce fait.

La benzine hexachlorée a été obtenue en 1834 par Mitscherlich. Ce corps n'était pas pur, car il indique pour

point d'ébullition 132°. Cela tenait certainement à l'état impur de la benzine qu'il avait à sa disposition.

Presque en même temps, en France, M. Peligot annonçait, dans une Note présentée à l'Académie des Sciences, qu'il venait d'obtenir le même corps (1).

Seulement ce corps, probablement pour la même raison que j'indiquais plus haut, n'était pas pur non plus, car il lui donne comme point d'ébullition 150°.

Celui que Laurent obtint en 1836 était certainement beaucoup plus pur :

« J'ai introduit le produit distillé (la benzine) dans un flacon plein de chlore gazeux, et j'ai exposé le tout au soleil ; au bout de quelques instants il s'est formé des cristaux, mais ils n'étaient pas accompagnés de la matière rougeâtre signalée par MM. Mitscherlich et Peligot (2). »

Le premier, il indique que les cristaux qu'il avait obtenus fondent entre 135° et 140°.

Pour voir enfin une préparation exécutée plus en grand, et en même temps avec de la benzine plus pure, il faut arriver à 1866.

Alors Lesimple opérait un peu autrement, et c'est presque de cette manière que j'ai opéré aussi.

« On amène le chlore sec par le haut d'un ballon renfermant de la benzine en ébullition et muni d'un réfrigérant de Liebig renversé..... Après quelques heures, il s'est formé une abondante cristallisation d'hexachlorure (3). »

C'est le même procédé qui a été employé par Heys

---

(1) Eugène Peligot, *Sur la distillation du benzoate de chaux* (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LVI, p. 66; 1834).

(2) Aug. Laurent, *Sur la chlorophénise et les acides chlorophénilique et chlorophénisique* (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LXIII, p. 41; 1836).

(3) Lesimple, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 122 et 125. *Voir* la Notice dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XI, p. 161; 1866.

en 1871, à cela près qu'il évaporait ensuite l'excès de benzine et comprimait la masse cristallisée, entre des papiers.

Tous ces chimistes, en décomposant cette substance par la potasse alcoolique, n'indiquent comme produit résultant que la benzine trichlorée 1, 2, 4.

Celui qui, incontestablement, s'est le plus occupé des benzines chlorées, qui a du reste le premier déterminé les positions du chlore dans le trichlorure de Mitscherlich, et qui l'a préparé de nouveau, et mieux peut-être, quoique plus difficilement, en partant de la benzine paradichlorée, c'est M. Jungfleisch (1).

En décomposant les *hexachlorures des benzines chlorées*, qu'il avait obtenus, il trouva, entre autres corps, les trois produits que j'ai nommés plus haut, mais sans les indiquer, dans la production de la benzine trichlorée 1, 2, 4.

A la vérité, il dit à la page 270 :

« ..... Le produit préparé suivant la méthode indiquée par Mitscherlich, *étant fort impur*. Je me suis assuré, en effet, *que les chlorures de la benzine*, en se dédoublant sous l'influence de la potasse alcoolique, donnent des phénols chlorés en même temps que des benzines chlorées. »

C'est donc par comparaison qu'il tire cette conclusion.

L'idée qu'il exprime était d'autant plus justifiée que, longtemps auparavant, M. Riche disait dans une Note : « Ce gaz (le chlore), en réagissant soit à froid, soit à chaud sur la benzine, *fournit un grand nombre de composés* d'où je n'ai pu retirer C^6H^5Cl à l'état de pureté (2). »

---

(1) *Recherches sur les dérivés chlorés de la benzine* (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XV, p. 187-329; 1868).

(2) Alf. Riche, *Faits pour servir à l'histoire de l'acide phénique et de la benzine* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LIII, p. 587; 1881).

Mais, avant d'aller plus loin, il faut que j'indique la manière dont j'ai opéré.

J'ai profité, pour obtenir mon hexachlorure de benzine, du beau, et presque exceptionnel, soleil que nous avons eu cet été pendant le mois de juin à Paris.

Pour installer mon appareil, j'ai profité d'une fenêtre, située à la hauteur du premier étage, dans le laboratoire de M. Wurtz, et qui recevait le soleil depuis 10^h du matin jusqu'à 6^h du soir.

L'appareil se composait d'une suite de trois grands ballons de grandeurs décroissantes. Le premier contenait de la benzine, le second était vide, et le troisième était rempli à moitié d'eau, dans laquelle plongeait le tube qui le réunissait aux autres pour en retenir les parties volatiles. Vu la hauteur de la fenêtre, je ne pouvais pas chauffer ; de plus, je devais avoir recours à cette suite de trois ballons, ne pouvant me servir d'un réfrigérant à reflux.

Je dois faire observer tout de suite que, malgré le manque absolu de chauffage, aussitôt que le chlore sec, qui était dégagé en bas de la fenêtre par deux générateurs, venait à passer dans la benzine, en présence du soleil, ce liquide s'échauffait au point que j'avais de la peine à toucher le ballon avec la main.

Pourtant la température a dû être inférieure à $80°$, car le liquide, même au commencement, ne distillait pas.

Le 14 juin, j'ai mis dans le premier ballon, qui était le plus grand, 1200^{gr} de benzine pure cristallisable.

Après deux jours de chloruration d'une durée totale de vingt heures, le liquide, après refroidissement, contenait une épaisse couche cristalline. J'ai décanté la couche liquide qui était plus lourde que l'eau, et j'ai séparé les cristaux ; j'ai rectifié la partie liquide pour en tirer la benzine non combinée au chlore. Cette benzine, réunie à une nouvelle quantité de 1150^{gr} de substance pure, a été soumise de nouveau le 17 juin à la chloruration. Cette

fois-ci chaque matin, pendant cinq jours consécutivement, j'enlevais la couche de cristaux déposée pendant la nuit après refroidissement, et le reste était de nouveau soumis à la chloruration. Le sixième jour, j'ai trouvé dans le ballon un bloc compact d'hexachlorure, imbibé de très peu de liquide. Dans cette dernière phase, on peut facilement admettre que la chloruration a été poussée jusqu'à une limite assez avancée.

Tous ces cristaux ont été essorés à la trompe.

Dans cette préparation, j'ai souvent observé un dégagement assez notable d'acide chlorhydrique.

J'ai même remarqué que ce dégagement était plus fort le matin, quand le chore commençait à passer et que la benzine n'était pas encore très échauffée.

C'est de cette masse cristalline, où je supposais n'avoir que de l'hexachlorure de benzine pure, que j'ai retiré ma benzine trichlorée.

Les cristaux ainsi préparés avaient un poids total de 3950^{gr}. La manière dont je les ai traités par la potasse alcoolique est résumée dans le Tableau suivant :

Date.	Quantités d'hexachlorure.	Potasse en cristaux.	Alcool à 95 pour 100.	Durée de l'ébullition.
	gr	gr	gr	h
26 juin.....	1,000	750	2,000	10
1er juillet....	1,150	900	2,000	7
7 »	1,800	1,500	2,000	7

Il faut ajouter lentement, et avec beaucoup de précaution, l'alcool sur le mélange d'hexachlorure de benzine et de potasse, car il se produit un très grand dégagement de chaleur.

Dans la première réaction, j'avais employé les premiers cristaux, c'est-à-dire ceux que j'avais trouvés dans un excès de benzine non encore attaquée par le chlore. Et malgré cela, quoiqu'il n'y ait pas lieu de supposer que la

chloruration fût très avancée, j'ai trouvé dans les produits de décomposition par la potasse alcoolique une grande quantité de trois autres corps, à côté de la benzine trichlorée.

Voici, du reste, la manière dont j'ai opéré.

Après dix heures d'ébullition, croyant que la réaction avait déjà eu lieu, j'ai distillé et recueilli une grande partie de l'alcool employé.

Dès que la température dépassait le point d'ébullition de l'alcool, et avant qu'elle atteignît 100°, j'arrêtais la distillation, je laissais refroidir et le tout était traité par l'eau, pour enlever le chlorure de potassium et la potasse en excès. Le liquide huileux, beaucoup plus lourd que l'eau, était séparé à l'aide d'un entonnoir à robinet.

Mais, en dehors de la couche huileuse, il y avait dans le ballon une substance solide. Ayant supposé au commencement que c'était un reste d'hexachlorure non attaqué, je l'ai de nouveau soumise à l'action de la potasse alcoolique en faisant bouillir pendant quatorze heures.

J'ai pu ensuite constater que la potasse n'avait transformé en rien cette substance, et, chose plus curieuse encore, l'alcool bouillant ne la dissolvait qu'en partie. C'était, comme on va le voir dans la suite, un mélange dans lequel la benzine hexachlorée, non soluble dans l'alcool bouillant, était en assez grande quantité.

Ensuite, le liquide huileux, séparé par l'entonnoir à robinet, ne contenait pas seulement la benzine trichlorée, car, distillé dans un appareil Le Bel-Henninger à trois boules, il a été fractionné comme il suit.

La moitié a passé entre 210°-215°, température très approchée de celle de l'ébullition de la benzine trichlorée ; un quart a passé entre 215°-225° : c'était un mélange.

En rectifiant le quart qui était encore dans le ballon, le thermomètre a monté jusqu'à 255° sans que le tout eût passé à la distillation.

C'est alors que j'ai réuni tout le liquide provenant des trois réactions, et j'ai commencé une série de rectifications, qui ont duré un peu plus de deux mois, attendu que j'ai opéré vingt fractionnements de suite, dont quatorze avec un appareil à trois boules, et six avec un autre à six boules.

C'est ainsi que j'ai pu me rendre compte des corps auxquels j'avais affaire, en les isolant par le fractionnement. Ces distillations alternaient avec l'essorage des cristaux à la trompe, et même avec des distillations après cristallisation dans l'alcool chaud. Les dernières parties étaient de même reprises par l'alcool bouillant, pour séparer la benzine hexachlorée du pentachlorure de benzine.

J'ai eu d'autant plus de difficulté que l'un des corps qui existait dans le mélange, la benzine tétrachlorée, passait à une température inférieure à la température indiquée et, par suite, me faisait penser à tout autre chose.

On peut facilement se rendre compte de toutes les pertes que la substance a subies pendant cette longue série de rectifications. Avec le changement inévitable de ballons et de fioles, avec les accidents si fréquents lorsqu'on distille avec ces colonnes à de hautes températures, opérant d'ailleurs avec des substances très volatiles, comme la dernière surtout, on éprouve de grandes pertes.

Voici, du reste, les corps que j'ai trouvés et leurs quantités respectives :

Température.	Quantité du corps.	Nature du corps.
	gr	
Entre 205-210°.....	1,015	$C^6H^3Cl^3$ 1,2,4
» 210-240°.....	100	Mélange
» 240-245°.....	450	C^6HCl^4 1,3,4,5
» 245-270°.....	60	Mélange
» 270-275°.....	155	C^6HCl^5
Reste insoluble dans l'alcool, soluble dans la benzine.....	30	C^6Cl^6
Total.....	1810	

Je dois tout de suite ajouter qu'aucune benzine chlorée n'a été trouvé avant 200°.

La différence de poids, entre la substance brute et la somme des substances pures réunies, est très grande. Ce sont la benzine pentachlorée et surtout la benzine hexachlorée, qui est excessivement volatile, qui ont contribué le plus à cette perte. On peut, du reste, s'apercevoir de la minime quantité de benzine hexachlorée pure, par rapport à la grande quantité de substance que j'avais au commencement. Un point important était de savoir quelle est la nature de cette benzine tétrachlorée que j'ai trouvée parmi les trois possibles et connues. Elle se sublime facilement. Dans des fioles où j'avais laissé quelques gouttes de cette substance, après un mois, j'ai trouvé des aiguilles qui avaient $0^{m},07$ de longueur.

Avant d'aller plus loin, j'ai dû faire l'analyse de ce corps.

	gr
Poids de la matière.....	0,4948
» l'eau.....	0,0487
» l'anhydride carbonique..	0,6060

	Calculé.	Trouvé.
Carbone.....	33,33	33,40
Hydrogène.....	0,92	1,09

Quant au chlore, j'ai obtenu :

Poids de la matière.....	$0^{gr},5027$
» du chlorure d'argent.....	$1^{gr},3283$

	Calculé.	Trouvé.
Chlore.....	64,95	65,74

Il s'agissait maintenant de savoir si cette matière est la même que celle qui est décrite dans l'Ouvrage de M. Jungfleisch, p. 302. « Elle fond à 35° et bout vers 253°. »

Toutes deux ont le même point de fusion, mais leurs points d'ébullition diffèrent de 10°; celle que j'ai purifiée passait juste à 242°-243°. Pour décider cette question, il n'y avait qu'un seul moyen, c'était de s'adresser à son dérivé nitré.

Or, on connaît le dérivé mononitré de ces trois benzines chlorées. Leur point de fusion nous est très utile dans ce cas; il suffit par lui-même à nous renseigner sur la variété de l'isomérie.

Pour obtenir ce dérivé, j'ai pris 80^{gr} de la substance, et je l'ai fait dissoudre dans de l'acide nitrique d'une densité de 1,54° (1).

Cet acide a été ajouté peu à peu jusqu'à la dose de 500^{gr}, pour dissoudre complètement la substance, et la réaction a duré trente-six heures (2).

Le tout a été jeté dans l'eau : le corps jaune liquide obtenu s'est boursouflé et a doublé de volume en se solidifiant. Ce corps, séché sous la cloche, fondait entre 28° et 30°, mais restait en surfusion jusqu'à 20° et même un peu au-dessous.

Il ne me reste plus de doute sur la nature de ce corps, car voici les points de fusion des trois isomères :

$C^6H(AzO^2)^1Cl^2Cl^3Cl^5Cl^6$	fond à	99°
$C^6H(AzO^2)^5Cl^1Cl^2Cl^3Cl^4$	»	64°,5
$C^6H(AzO^2)^2Cl^1Cl^3Cl^4Cl^5$	»	21°-22°

Le corps nitré obtenu était le troisième, et la benzine tétrachlorée était la variété $C^6H^2Cl^1Cl^3Cl^4Cl^5$, quoique, comme on l'a déjà remarqué, elle bouille à 242°-243° et nullement vers 253°.

Pour terminer cet exposé sur les benzines chlorées, il me reste encore à répondre à la dernière question :

(1) F. Beilstein et H. Kourbatow, *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXVIII, p. 392; 1877.

(2) 36 heures réparties ainsi : 10 + 10 + 8 + 8.

Comment peut-on expliquer théoriquement la présence simultanée de ces trois corps?

Il y a pour cela deux manières d'interpréter les choses. C'est d'admettre des produits de chloruration par addition encore plus avancés que l'hexachlorure de benzine. M. Jungfleisch admet, dans son remarquable Travail, la présence des corps suivants. Tout d'abord, je dois rappeler qu'il les avait obtenus en se servant de la méthode de M. Church, c'est-à-dire en chlorant la benzine par le chlore naissant, obtenu par un mélange d'acide chlorhydrique et de bichromate de potassium (1).

« J'ai constaté, dit-il, qu'on peut ainsi obtenir la série complète des chlorures :

$$C^6H^6, Cl^2$$
$$C^6H^6, Cl^4$$
$$C^6H^6, Cl^6$$
$$C^6H^6, Cl^8 \text{ (2)}. \text{ »}$$

Seulement le corps $C^6H^6Cl^8$, qui nous intéresse ici le plus particulièrement, n'a pas été isolé.

Son existence paraît néanmoins confirmée par le passage suivant :

« J'ai isolé les premiers termes de cette série, mais, comme leur étude n'est pas terminée, je me borne actuellement à mentionner que le dédoublement de ces corps par une distillation sur la baryte ou la chaux caustique donne des benzines chlorées qui me paraissent, à premier examen, identiques avec celles de la série A (p. 292). »

Or, dans la série A, l'auteur traite des corps suivants :

$$C^6H^5Cl$$
$$C^6H^4Cl^2(1,4)$$
$$C^6H^3Cl^3(1,2,4)$$
$$C^6H^2Cl^4(1,2,4,5)$$

(1) Voir *Bulletin de la Société chimique*, p. 460, année 1863.
(2) Ouvrage cité, p. 292.

Or, il faut supposer qu'on arrive à la benzine tétrachlorée par la réaction suivante :

$$C^6H^6Cl^8 - 4HCl = C^6H^2Cl^4 (1,2,4,5).$$

Mais comme, dans mes produits de décomposition par la potasse alcoolique, je trouve aussi, à côté d'une benzine tétrachlorée, les benzines pentachlorée et hexachlorée, il faudrait alors admettre qu'en dehors du corps $C^6H^6Cl^8$ il se forme aussi les deux corps suivants : $C^6H^6Cl^{10}$ et $C^6H^6Cl^{12}$.

Mais quant à ces produits d'addition encore plus chlorés, je me contenterai d'ajouter que M. Jungfleisch lui-même, guidé par les vues théoriques de M. Berthelot, se refuse à les admettre.

Il me paraît difficile, même pour expliquer la présence de la benzine tétrachlorée, d'admettre l'existence du corps $C^6H^6Cl^8$, vu que la benzine tétrachlorée que M. Jungfleisch a obtenue était la variété 1, 2, 4, 5, et non 1, 3, 4, 5.

Il faut donc chercher une autre explication.

Voici celle qui me semble la plus probable.

Le chlore en présence du soleil s'ajoute graduellement à la benzine, jusqu'au maximum de chloruration par addition de $C^6H^6Cl^6$.

Une fois ce corps obtenu, en présence d'un excès de chlore, celui-ci finirait par se substituer, même à l'hydrogène du noyau aromatique,

$$C^6H^6Cl^6 + Cl^2 = HCl + C^6H^5Cl, Cl^6.$$

Seulement, ici encore, on pourrait avoir des doutes, car M. Müller (1), dans le passage suivant, admet une substitution directe. Aussi peut-on se demander s'il n'y a pas lieu d'admettre la réaction suivante :

$$C^6H^6 + 4Cl^4 = 4HCl + C^6H^2Cl^4,$$

et de même pour les benzines penta et hexachlorées.

(1) Hugo Müller, *Journal of the Chemical Society*, t. XV, p. 41; février 1862. Note : *Répertoire de Chimie pure*, 1862, 4e année, p. 427.

« Le chlore, dit M. Muller, est absorbé par la benzine, mais, à l'abri de la lumière, aucune action ne se manifeste, à moins qu'on ne chauffe la benzine jusqu'au point d'ébullition; de l'acide chlorhydrique est ensuite mis en liberté et des dérivés chlorés prennent naissance, mais très lentement.

Dans cette réaction, il se forme deux séries de composés, savoir :

$$C^6H^6Cl^2,\quad C^6H^6Cl^4,\quad C^6H^6Cl^6,$$
$$C^6H^5Cl,\quad C^6H^4Cl^2,\quad C^6H^3Cl^3.$$

Et même, il ajoute un peu plus bas (p. 427-428):

« C'est une circonstance digne de remarque que l'action du chlore seul sur la benzine fournit principalement des produits formés par l'addition directe du chlore à l'hydrogène carboné, tandis que l'action du chlore en présence de l'iode donne naissance à des produits de substitution et à un dégagement d'acide chlorhydrique. »

Je me bornerai à ajouter que M. Müller s'arrête presque en chemin, au terme $C^6H^3Cl^3$. Or, il n'y a pas de raison pour que la chloruration par substitution n'aille pas plus loin, si elle est possible.

Ensuite, en ce qui concerne l'action du chlore sur la benzine, soustraite à l'action de la lumière, MM. Berthelot et Jungfleisch ont nié complètement le fait.

Pour mon compte, je ne puis pas m'expliquer par cette réaction la production des trois corps en question, car je serais forcé d'admettre aussi la présence des corps de M. Müller, à savoir : C^6H^5Cl, $C^6H^4Cl^2$, corps qui m'ont fait parfaitement défaut.

Il faut donc admettre la substitution du chlore à l'hydrogène du groupe aromatique, seulement après la production du composé d'addition maximum.

Dans le mélange que j'ai obtenu par l'action du chlore

sur la benzine au soleil, j'ai dû certainement avoir les corps

$$C^6H^6Cl^6,\quad C^6H^5ClCl^6,\quad C^6H^4Cl^2Cl^2,\quad C^6H^3Cl^3Cl^6,$$

qui, par la potasse alcoolique, présenteraient les réactions suivantes :

$$C^6H^6Cl^6 + 3KOH = 3KCl + 3H^2O + C^6H^3Cl^3,$$
$$C^6H^5Cl,\ Cl^6 + 3KOH = 3KCl + 3H^2O + C^6H^2Cl^4,$$
$$C^6H^4Cl^2,\ Cl^6 + 3KOH = 3KCl + 3H^2O + C^6H\ Cl^5,$$
$$C^6H^3Cl^3,\ Cl^6 + 3KOH = 3KCl + 3H^2O + C^6Cl^6.$$

Quant à savoir si la chloruration peut être poussée plus loin encore, chose très probable, c'est une question à étudier. Bornons-nous actuellement à rappeler les observations qu'on a faites jusqu'ici sur cette réaction. MM. Mitscherlich et Peligot ont supposé que la substance rougeâtre qu'ils obtenaient en préparant l'hexachlorure était un produit plus chloré, mais sans s'en assurer; bien plus, Laurent a repoussé formellement, et à juste titre, cette interprétation.

Du reste, en ce qui concerne l'observation de M. Peligot, elle prouve seulement l'impureté de la benzine, et non la présence d'un corps plus chloré.

Laurent a prouvé qu'avec de la benzine plus pure on n'obtient pas cette substance orangée.

Du reste, ce n'est pas d'une manière directe qu'on pouvait se rendre compte de ces hexachlorures de benzine chlorée. On pouvait seulement les admettre d'après la présence bien démontrée des corps trouvés dans le produit qui résulte du traitement de ce mélange par la potasse alcoolique.

Il peut paraître étonnant que l'on n'ait pas remarqué plus tôt ces trois benzines chlorées dans ce produit; cela tient sans doute à ce qu'on a toujours travaillé avec des quantités trop petites de matières.

Par exemple, Laurent dit, à l'égard de la benzine trichlorée, qu'il n'en avait préparé que ce qu'il fallait pour en faire l'analyse (¹).

Or, dans de telles conditions, on ne peut guère déceler les produits secondaires de la réaction.

Lesimple, qui, en 1866, a étudié de plus près et mieux cette réaction, n'a pas été plus heureux.

A l'appui de ce que je viens d'avancer sur la possibilité de la présence, à côté de l'hexachlorure, des trois corps suivants :

$$C^6H^5Cl, Cl^6; \quad C^6H^4Cl^2, Cl^6; \quad \text{et} \quad C^6H^3Cl^3, Cl^6,$$

je crois devoir citer le fait suivant, qui est très intéressant. M. Jungfleisch, en faisant agir le chlore sur le chlorure de phényle, dit avoir obtenu les corps suivants :

$$C^6H^5Cl, Cl^2,$$
$$C^6H^5Cl, Cl^4,$$
$$C^6H^5Cl, Cl^6,$$
$$C^6H^5Cl, Cl^8.$$

Or, comme caractère particulier de ces corps, M. Jungfleisch dit (à la p. 292) que ces produits « possèdent une odeur toute particulière, extrêmement pénétrante et tenace, qui rappelle celle des moisissures ».

Cette odeur est effectivement la première chose qui m'a frappé pendant la préparation de l'hexachlorure.

Or, en dehors du corps C^6H^5Cl, Cl^6, M. Jungfleisch admet ensuite, entre autres, la présence des chlorures

$$C^6H^4Cl^2, Cl^6 \quad \text{et} \quad C^6H^3Cl^3, Cl^6,$$

d'après les corps qu'il trouve après le traitement par la potasse alcoolique.

Ce qui prouve encore l'identité de ces produits, c'est que, en dehors de la benzine hexachlorée et pentachlorée,

(¹) Ouvrage cité, p. 43.

nous avons obtenu la même benzine tétrachlorée 1, 3, 4, 5. Seulement, dans la réaction que j'ai faite, le mécanisme de la formation de ces corps a été inverse de celui qu'a suivi intentionnellement M. Jungfleisch.

En effet, dans le premier cas, il y a addition et ensuite substitution du chlore :

$$C^6H^6 + Cl^6 = C^6H^6Cl^6,$$
$$C^6H^6Cl^6 + Cl^2 = HCl + C^6H^5Cl, Cl^6.$$

Dans le second cas, on substitue d'abord le chlore et on l'additionne ensuite :

$$C^6H^6 + Cl^2 = C^6H^5Cl + HCl,$$
$$C^6H^5Cl + Cl^6 = C^6H^5Cl, Cl^6.$$

En définitive, cet exposé se résume dans les faits suivants :

Le chlore, sous l'action du soleil, s'ajoute à la benzine, et, une fois celle-ci saturée par addition, le chlore peut ensuite se substituer à l'hydrogène du noyau. Il est probable que tout l'hydrogène peut être remplacé de cette manière.

Je compte rechercher, l'été prochain, si je ne pourrai pas préparer ainsi le corps C^6Cl^6, Cl^6, que M. Jungfleisch a tenté inutilement d'obtenir en partant de C^6Cl^6. Il reste de plus à savoir comment le chlore se comporterait dans ces conditions avec des groupes plus complexes, tels que le toluène, les xylènes, etc.

On pourra même, du moins pour le composé C^6H^5Cl, Cl^6, prouver directement sa présence dans ce mélange, en s'appuyant sur l'insolubilité de ce corps dans l'alcool froid.

Enfin, pratiquement, nous aurons dorénavant un procédé des plus commodes pour préparer la benzine tétrachlorée 1, 3, 4, 5, si facilement maniable, par rapport à son isomère qu'on obtient par l'action de l'iode, et qui a le désavantage de fondre à 140°.

SUR LES ÉTHYLBENZINES.

Il nous reste maintenant à traiter des éthylbenzines pour pouvoir ensuite entrer librement dans l'étude des éthylbenzines chlorées.

La première synthèse du plus simple de ces corps a été effectuée en 1863 par MM. Tollens et Fittig, qui se servirent de la méthode employée avec tant de succès par M. Wurtz dans la série grasse.

En effet, ils obtinrent l'éthyl-phényle, par l'action du sodium sur un mélange de bromobenzine et de bromure d'éthyle, dissous dans l'éther, dans un ballon terminé par un réfrigérant ascendant ([1]).

M. Fittig a étudié spécialement cet isomère du xylène, et a obtenu les principaux dérivés nitrés, etc. ([2]).

L'inconvénient de cette méthode, c'est que M. Fittig nous dit lui-même qu'il ne pouvait opérer à la fois que sur 40^{gr} au plus de monobromobenzine, vu l'énergie de la réaction et la nature multiple des corps qu'on obtiendrait ([3]).

En faisant de nouveau réagir le sodium à chaud sur une solution éthérée renfermant des quantités équivalentes d'éthyl-phényle bromé et de bromure d'éthyle, M. Fittig obtient aussi le « diéthyl-phényle » ([4]).

En l'oxydant, il obtint l'acide téréphtalique : c'était donc le diéthyl-benzine 1, 4 ([5]).

([1]) Tollens et Fittig, *Sur la synthèse des carbures d'hydrogène de la série benzoïque* (*Bulletin de la Société chimique*, nouvelle série, t. III, p. 132; 1865).

([2]) Fittig, *Sur l'éthylphényle* (*Bulletin de la Société chimique*, nouvelle série, t. IV, p. 122; 1865).

([3]) Fittig, *Sur l'éthylphényle et le diéthylphényle* (*Bulletin de la Société chimique*, nouvelle série, t. VI, p. 477; 1866).

([4]) Première Note citée, p. 1397.

([5]) Fittig et Koenig, *Sur les produits d'oxydation de l'éthyle- et du dié-*

Pour voir combien cette méthode de M. Fittig est difficile, dans tout ce qui concerne les radicaux plusieurs fois substitués dans une même molécule, il suffit de remarquer qu'après la découverte du diéthyl-phényle, en 1866, l'étude de cette question a été presque abandonnée pour n'être reprise qu'en 1877. C'est alors que, grâce au chlorure d'aluminium, MM. Friedel et Crafts, en faisant réagir l'iodure d'éthyle sur la benzine, obtinrent l'éthylbenzine et quelques produits supérieurs (1).

Peu de temps après, les mêmes savants, en faisant réagir, à un point de vue tout différent, le chlorure d'aluminium sur un mélange de benzine et d'éther chloroxycarbonique, obtinrent l'éthyle- et la diéthylbenzine. On comprend que l'éther chloroxycarbonique, décomposé par l'acide chlorhydrique qui prend naissance dès le commencement de la réaction, fournisse du chlorure d'éthyle et de l'acide carbonique.

« Le chlorure d'éthyle réagit sur la benzine comme le chlorure de méthyle dans l'expérience rapportée dans notre précédente Communication, et fournit les benzines éthylées et diéthylées (2). »

Cette production accidentelle de l'éthyl-benzine a été observée aussi par M. Silva en préparant le diphényle éthane par le chlorure d'aldéhydène et la benzine en présence du chlorure d'aluminium (3).

Un an après que MM. Friedel et Crafts eurent obtenu l'éthyle- et la diéthylbenzine, trois chimistes américains obtinrent plusieurs des produits supérieurs, parmi lesquels ils purifièrent le dernier, l'hexaéthylbenzine. Ils se ser-

---

thylphényle (*Bulletin de la Société chimique*, nouvelle série, t. VIII, p. 96; 1861).

(1) Première Note citée, p. 1394.

(2) Seconde Note, p. 1453.

(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXVI, nouvelle série, p. 66; 1881.

virent de la benzine et du chlorure d'éthyle en présence du chlorure d'aluminium (1).

Cette méthode subit enfin un dernier perfectionnement, et le plus pratique, grâce aux recherches de M. Balsohn.

Il faisait réagir directement sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium, l'éthylène lui-même.

Dans cette réaction, ce chimiste n'avait pas seulement en vue d'obtenir les éthyl-benzines, mais il se proposait aussi de contrôler une idée théorique.

« Il était intéressant de chercher quelle serait l'action de l'éthylène et de l'acide chlorhydrique sur un mélange de chlorure d'aluminium et de benzine. Peut-être les deux gaz mélangés réagiraient-ils ensemble à la façon du chlorure d'éthyle et donneraient-ils les dérivés éthylés de la benzine (2). »

Mais il ne tarda pas à s'apercevoir que la présence de l'acide chlorhydrique sec n'était pas nécessaire. « Une deuxième expérience ayant été faite avec l'éthylène sans acide chlorhydrique, on a vu se dégager de l'acide chlorhydrique, l'éthylène étant absorbé. » M. Balsohn a obtenu ainsi du premier coup, et en assez grande quantité, les mono-, di- et tri-éthylbenzines. Il avait pu obtenir également ces trois corps, en substituant l'éther à l'éthylène et en chauffant dans un tube fermé (3).

Malheureusement, la mort a empêché M. Balsohn de poursuivre ses recherches. La question doit donc être reprise, car il manque encore beaucoup de données inté-

---

(1) Albright, Morgan et Woolworth, *Sur l'action du chlorure d'éthyle sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXVI, p. 866; 1878).

(2) Balsohn, *Action de l'éthylène sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium* (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXI, p. 539; année 1879).

(3) Balsohn, *Sur la synthèse de l'éthylbenzine au moyen de l'éther et de la benzine* (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXII, p. 617; 1879).

ressantes, relativement aux points d'ébullition et aux densités de ces corps.

M. Galle, faisant réagir en vase clos la benzine et le bromure d'éthyle, en présence du chlorure d'aluminium, a obtenu la tétra-éthyl- et l'hexa-éthyl-benzine. Il a même corrigé le point d'ébullition de ce dernier corps (1).

D'après cet exposé, on voit que cette étude laisse encore beaucoup à désirer et que plusieurs isomères n'ont pas encore été séparés.

Il faut donc absolument reprendre la question, et je pense que la meilleure méthode est celle de Balsohn, à condition d'opérer sur de grandes quantités de matière, pour pouvoir séparer les isomères, ou au moins déterminer leurs proportions respectives.

SUR LES ÉTHYLBENZINES CHLORÉES;

PAR M. ISTRATI.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

ÉTHYLBENZINES MONOCHLORÉES.

Entre les benzines halogénées et les homologues supérieurs de la benzine, un très grand nombre de corps intermédiaires peuvent prendre place.

En ce qui concerne spécialement les corps mixtes situés entre le toluène et les dérivés chlorés de la benzine, on les connaît d'une manière plus ou moins précise.

(1) *Berichte der Deutschen Chem. Gesellsch.*, t. XVI, p. 1744. — *Voir* FRIEDEL et CRAFTS, *Sur une nouvelle méthode générale de synthèse des combinaisons aromatiques* (*Annales de Chimie et de Physique*, p. 447; avril 1884).

Mais c'est bien peu de chose en raison du nombre immense des corps de ce genre que l'on peut concevoir.

Quant aux éthylbenzines chlorées, on n'en connaissait aucune.

Un seul dérivé chloré de l'éthylbenzine était connu, mais le chlore était dans la chaîne grasse. C'est le corps $C^6H^5-CHCl-CH^3$ (1).

Quant aux dérivés bromés, sur les trois connus, un seul appartient véritablement à la classe mixte. C'est le premier des trois corps qui suivent :

$C^6H^4Br-CH^2-CH^3$, éthylbenzine bromée (2).
$C^6H^5-CH^2CH^2Br$, bromure de styrolyle (3).
$C^6H^5-CHBr-CH^2Br$, éthylbenzine bibromée (4).

L'étude des éthylbenzines chlorées, non seulement contribue à combler une lacune, mais encore présente un grand intérêt, parce qu'elle conduit aux acides aromatiques chlorés.

Par exemple, en ce qui regarde l'acide benzoïque, on ne connaît bien que ceux qui sont monochlorés.

Les autres sont inconnus, ou bien la position du chlore n'y est pas encore fixée.

En outre, on ne connaissait que deux acides phtaliques sur les six possibles. Quant au reste, tout est à faire.

Or, comme on n'a pas encore profité des dérivés méthylchlorés connus ou possibles pour les produire, ni étudié ces corps, j'ai profité de l'étude des éthylbenzines pour en obtenir déjà quelques-uns; je compte pouvoir m'occuper prochainement de la préparation des autres par cette méthode.

---

(1) EMMERLING et ENGLER, *Bulletin de la Société chimique*, t. XV, p. 272; 1871.

(2) WURTZ, *Dictionnaire de Chimie*, t. II, p. 889.

(3) *Ibid.*, t. II, p. 889.

(4) E. GRIMAUX, *Dictionnaire de Chimie de M. Wurtz*, t II, p. 889.

Ainsi qu'on pourra le voir dans ce qui va suivre, j'ai produit les dérivés éthylés de toutes celles des benzines chlorées qui peuvent s'obtenir en plus grande proportion; voici, du reste, les dérivés éthylés obtenus sans tenir compte des isomères:

Cinq dérivés,	provenant de	C^6H^5Cl.
Quatre »	»	$C^6H^4Cl^2$, 1, 4.
Trois »	»	$C^6H^3Cl^3$, 1, 2, 4.
Deux »	»	$C^6H^2Cl^4$, 1, 2, 4, 5.
Deux »	»	$C^6H^2Cl^4$, 1, 3, 4, 5.
Un »	»	C^6HCl^5.

C'est, du reste, cette classification que je vais suivre dans la suite de cet exposé. Pour chacune de ces benzines chlorées prise à part, j'étudierai la manière dont j'ai pu l'éthyler, et les caractères physico-chimiques des corps qui sont résultés de la réaction.

A la suite de chaque groupe, et ensuite pour tous les groupes ensemble, je réunirai d'une manière synoptique les caractères généraux, en ce qui concerne la densité, soit liquide, soit gazeuse, le point d'ébullition, la solubilité, etc.

Pour le moment, je ferai ressortir quelques vues générales sur les éthylbenzines chlorées.

Les éthylbenzines sont généralement liquides.

Mais plus le chlore s'accumule dans la molécule, plus le corps tend vers l'état solide à la température ordinaire. Le point d'ébullition monte en même temps que le point de fusion. Mais en ce qui regarde le radical éthyle, son introduction et surtout son accumulation dans la molécule produisent deux résultats intéressants, relativement aux points de fusion et d'ébullition de ces corps. Le point de fusion est toujours abaissé de manière que plusieurs benzines chlorées solides deviennent liquides. Toutes les éthylbenzines monochlorées, jusqu'à la penta-éthylbenzine inclusivement, sont liquides.

Toutes les éthylbenzines paradichlorées sont liquides, et, chose curieuse, il suffit d'ajouter un seul groupe éthyle à la benzine paradichlorée solide pour que le corps qui en dérive, $C^6H^3Cl^2C^2H^5$, soit liquide.

Toutes les éthylbenzines trichlorées (1, 2, 4) sont liquides. Il en est de même de l'éthylbenzine tétrachlorée 1, 3, 4, 5, quoique la benzine tétrachlorée de laquelle on part soit solide.

Quant aux autres dérivés qui restent solides (la diéthylbenzine tétrachlorée et l'éthylbenzine pentachlorée), leurs points de fusion montent au contraire notablement.

Si l'on envisage maintenant les points d'ébullition, le groupe éthyle, seul ou plusieurs fois répété, élève de beaucoup la température nécessaire à l'ébullition.

On verra par la suite que, contrairement à l'action du chlore sur ces corps, l'introduction du groupe éthyle diminue leur densité.

Il reste une seule considération encore à indiquer : elle est relative à la théorie de la formation des éthylbenzines chlorées.

MM. Friedel et Crafts admettent que le chlorure d'aluminium joue un rôle actif dans ces synthèses, et que les corps intermédiaires formés seront un jour séparés et analysés.

Voici la manière dont les choses se passeraient dans la synthèse de l'éthylbenzine, par exemple (1) :

$$(1)\qquad C^6H^6 + Al^2Cl^6 = C^6H^5\text{-}Al^2Cl^5 + HCl,$$

$$(2)\qquad HCl + C^2H^4 = C^2H^5Cl,$$

$$(3)\qquad C^6H^5\text{-}Al^2Cl^5 + C^2H^5Cl = C^6H^5\text{-}C^2H^5 + Al^2Cl^6.$$

(1) Friedel, *Une méthode générale de synthèse des combinaisons aromatiques* (*Revue scientifique*, n° 18, p. 551; 3 mai 1884.)

En définitive, l'éthylène ne fait que s'ajouter à la benzine $C^6H^6 + C^2H^4 = C^8H^{10}$.

Je suis d'autant plus convaincu de cette manière de voir et de cette action de l'acide chlorhydrique qui « ferait ainsi la navette pour aider à la fixation de l'éthylène sur la benzine (1) », que, dans la préparation de l'éthylbenzine pentachlorée, en faisant arriver de l'acide chlorhydrique dans la substance en même temps que l'éthylène, la réaction s'effectue plus rapidement.

La présence du chlore, d'après ce que j'ai pu voir, ne change en rien les conditions de la synthèse ; on a donc

(1) $$C^6H^5Cl + Al^2Cl^6 = C^6H^4Cl\text{-}Al^2Cl^5 + HCl,$$

(2) $$C^2H^4 + HCl = C^2H^5Cl,$$

(3) $$C^6H^4Cl\text{-}Al^2Cl^5 + C^2H^5Cl = C^6H^4Cl\text{-}C^2H^5 + Al^2Cl^6,$$

(1) $$C^6HCl^5 + Al^2Cl^6 = C^6Cl^5\text{-}Al^2Cl^5 + HCl,$$

(2) $$C^2H^4 + ClH = C^2H^5Cl,$$

(3) $$C^6Cl^5\text{-}Al^2Cl^5 + C^2H^5Cl = C^6Cl^5\text{-}C^2H^5 + Al^2Cl^6.$$

Avant de terminer cet exposé, je dois faire remarquer que, dans la synthèse des éthylbenzines chlorées, la fixation de l'éthylène se fait d'autant plus facilement que la température est plus voisine du point d'ébullition du mélange, et qu'il y a plus de chlore dans la molécule sur laquelle on opère.

Voici encore une remarque très intéressante : elle est relative aux proportions des produits supérieurs d'éthylation qu'on peut avoir dans chaque groupe. Plus le chlore est en grande quantité dans la molécule initiale, plus les produits supérieurs fournis sont en quantité considérable.

(1) Balsohn, premier Mémoire cité.

LES ÉTHYLBENZINES MONOCHLORÉES.

En partant du chlorure du phényle, on peut remplacer par l'éthyle successivement les cinq atomes d'hydrogène qui sont contenus dans le noyau.

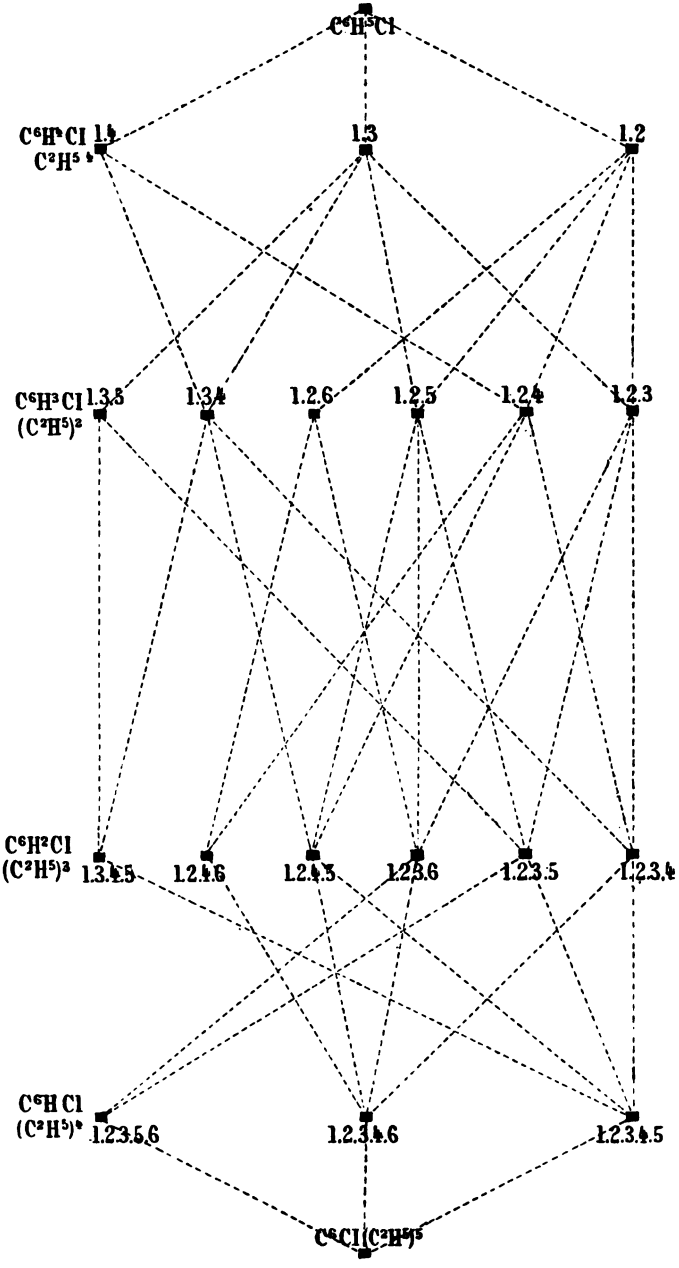
Voici les cinq groupes que la théorie prévoit et que j'ai obtenus :

		Nombre des isomères possibles dans chaque groupe.
(1)	$C^6H^4Cl(C^2H^5)$	3
(2)	$C^6H^3Cl(C^2H^5)^2$	6
(3)	$C^6H^2Cl(C^2H^5)^3$	6
(4)	$C^6H\ Cl(C^2H^5)^4$	3
(5)	$C^6Cl(C^2H^5)^5$	1

Comme on va le voir, dans chacun de ces groupes, j'ai obtenu plusieurs des isomères prévus; malheureusement on ne peut pas bien les séparer, et cela pour deux raisons. D'abord, leurs points d'ébullition étant très rapprochés, on ne peut, même par les appareils distillatoires les plus puissants, arriver à les séparer complètement.

Ensuite, même dans le cas où les fractionnements auraient pu être utiles, je n'ai pas eu d'assez grandes quantités de substance pour pouvoir obtenir quelque chose de bien précis. On pourra facilement se rendre compte de ces isomères, par les produits d'oxydation, comme je l'ai essayé pour les deux premiers groupes ; mais, pour les autres, on ne pourra pas appliquer avec avantage ce moyen, vu que les produits acides auxquels on arrivera ne sont pas connus du tout.

Pour mieux comprendre dans la suite la manière dont ces corps prennent naissance, et pour reconnaître plus facilement la nature de ceux qui sont produits, j'ai disposé le Tableau suivant qui pourra nous rendre quelques services.


C6H5Cl
C6H4Cl
C2H5
1.4
1.3
1.2
C6H3Cl
(C2H5)2
1.3.5
1.3.4
1.2.6
1.2.5
1.2.4
1.2.3
C6H2Cl
(C2H5)3
1.3.4.5
1.2.4.6
1.2.4.5
1.2.5.6
1.2.3.5
1.2.3.4
C6HCl
(C2H5)4
1.2.3.5.6
1.2.3.4.6
1.2.3.4.5
C6Cl(C2H5)5

En remplaçant le radical C^2H^5 par le groupe CO^2H, le même Tableau peut nous rendre compte également de la nature et de la possibilité de la formation, dans ces conditions, des acides respectifs.

Enfin, je dois faire observer que plus on pousse loin l'éthylation, plus le rendement diminue. Je présente ici les proportions de produits obtenues dans la dernière opération que j'ai effectuée sur cette série de corps. Je me borne à indiquer les résultats les plus saillants, me réservant de donner des détails plus précis à l'occasion de chaque groupe en particulier.

Températures d'ébullition.	Nature des corps.	Nombre des isomères possibles.	Quantités obtenues.	Proportions centésimales.
° °			gr	
177-179			20	
179-182	$C^6H^4ClC^2H^5$	3	673	37
182-214			19	
214-225	$C^6H^3Cl(C^2H^5)^2$	6	556	30
225-240			38	
240-260	$C^6H^2Cl(C^2H^5)^3$	6	255	14
260-268			17	
268-275	$C^6HCl(C^2H^5)^4$	3	61	3
275-290			38	
290-305	$C^6Cl(C^2H^5)^5$	1	9	0,5
305-330			19	
330-350	?		30	1,6

Tous ces corps sont liquides, même à $-7°$.

Je reviendrai à la fin de ce Chapitre sur le corps qui passe entre 330° et 350°.

L'ÉTHYLBENZINE MONOCHLORÉE.

$$C^6H^4Cl\text{-}C^2H^5$$
$$1\ (2, 3 \text{ ou } 4)$$

Comme on a pu le voir à la page 399, l'éthylène ne fait que s'ajouter au chlorure de phényle.

La réaction est très facile, et l'on obtient presque le rendement théorique.

Le chlorure de phényle était très pur et passait presque en totalité entre 132°-133°.

Après plusieurs essais, je me suis arrêté à la manière suivante d'opérer :

Je prends 500^{gr} de C^6H^5Cl, 100^{gr} Al^2Cl^6, et dans le mélange je fais passer un courant d'éthylène.

Ce gaz est produit en chauffant ensemble 150^{gr} d'alcool et 750^{gr} d'acide sulfurique; mais, pour obtenir tout l'éthylène nécessaire à un bon rendement en éthylbenzine, il faut renouveler jusqu'à six fois le mélange précédent.

Je place le mélange alcoolique dans un grand ballon, d'une capacité moyenne de 8^{lit}, qui porte à son ouverture, à côté du tube adducteur, un tube recourbé, contenant du mercure, assez grand pour permettre au mercure de former dans sa branche ascendante une colonne haute de $0^m,18$ à $0^m,20$.

Le gaz se lave ensuite dans trois flacons à potasse dont le premier contient de la potasse très diluée. Puis viennent deux flacons avec de l'acide sulfurique, et une colonne de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique. Avant de passer par le tube qui l'amène dans le mélange de chlorure de phényle et de chlorure d'aluminium, le gaz passe à travers un flacon vide destiné à recueillir la substance en cas d'absorption. A la suite du ballon, je mets encore un flacon vide et en dernier lieu une éprouvette à pied avec du mercure, dans laquelle plonge le tube qui forme la partie finale de l'appareil.

La réaction se fait mieux sous une pression de $0^m,10$ de mercure.

Le ballon contenant le chlorure de phényle est chauffé au bain-marie.

Entre le grand ballon générateur d'éthylène et le premier flacon laveur à potasse, on intercale un tube ouvert

avec un bout de caoutchouc, et fermé par une pince, pour pouvoir faire sortir l'air du grand ballon, après chaque introduction du mélange alcoolique.

De même, on place une pince entre le premier flacon vide et le ballon contenant le chlorure de phényle, pour pouvoir arrêter à temps l'absorption qui peut souvent se produire.

Dès que le liquide est chauffé, l'éthylène est complètement absorbé, et le liquide devient de plus en plus brunâtre.

Il ne se dégage rien, si l'air est complètement chassé, excepté dans le cas où le chlorure d'aluminium est humide; alors il y a dégagement d'acide chlorhydrique. La réaction étant finie, on laisse refroidir et déposer le chlorure d'aluminium qui est en suspension à l'état de dissolution ou de combinaison liquide, et ensuite on verse le liquide dans l'eau froide.

Si l'eau est en petite quantité, et surtout si le chlorure d'aluminium n'est pas encore bien déposé, le liquide huileux surnage, autrement il descend au fond. Il est plus facile de les séparer dans le premier cas, où je me sers de l'entonnoir à robinet, et c'est pour cette raison que je garde toujours cette eau, pour séparer les produits de plusieurs réactions, en la décantant seulement chaque fois du dépôt d'alumine qui se forme. J'ai distillé le produit décanté, de 10° en 10°, dans un appareil Le Bel et Henninger à six boules; ensuite de 5° en 5°, et finalement j'ai pris seulement les portions qui ont passé entre 175°-190°, et je les ai rectifiées plusieurs fois de degré en degré.

Ces produits fractionnés sont séchés sur du chlorure de calcium fondu, et sur du carbonate de potassium calciné, pour leur enlever l'eau et l'acide chlorhydrique.

Le point d'ébullition du corps est très bien caractérisé, et l'on a les quantités suivantes de liquide pour chaque

degré thermométrique. C'est le résultat de deux opérations différentes.

	Première opération.	Seconde opération.
	gr	gr
Entre 176-177°	6	2
» 177-178	7	5
» 178-179	19	15
» 179-180	116	241
» 180-181	254	347
» 181-182	63	85
» 182-183	32	18
» 183-184	10	12

En même temps, on observe qu'il y a un point fixe à 180°,5, sous une pression de $0^m,765$.

Seulement, comme en définitive le liquide passe pour la plus grande partie entre 179°-182°, il est impossible d'isoler de cette matière les trois isomères qui peuvent se former en même temps.

Dans les produits supérieurs, j'ai les autres éthylbenzines monochlorées supérieures, sur lesquelles je reviendrai plus loin.

En comparant l'éthylbenzine monochlorée à son homologue inférieur $C^6H^4Cl-CH^3$, le toluène monochloré, j'ai voulu m'assurer si j'avais obtenu les trois isomères par position, et en même temps dans quelles proportions.

Pour prouver l'existence de ces trois isomères, et pour voir si le fractionnement les sépare au moins grossièrement, car évidemment toutes les fractions sont des mélanges, j'ai commencé par les oxyder.

J'ai pris 5gr de chacune des trois fractions comprises entre 179° et 182°, et je les ai oxydés séparément pour obtenir les acides chlorobenzoïques qui sont bien connus.

Pour 5gr du corps, j'ai pris 25gr de $Cr^2O^7K^2$ dissous dans 200gr d'eau et 50gr d'acide sulfurique concentré. Je faisais bouillir pendant six à sept heures dans un appareil à réfrigérant ascendant.

Après refroidissement, je filtre sur l'amiante, je dissous dans l'ammoniaque chaude la partie insoluble et je la précipite par l'acide chlorhydrique.

J'ai trouvé que la métachloro-éthylbenzine existe dans les deux premières fractions en assez grande quantité, attendu que tout l'acide obtenu était soluble dans l'eau. Mais, en oxydant la fraction 181°-182°, j'ai obtenu une petite quantité d'un acide insoluble dans l'eau bouillante et qui était donc l'acide parachlorobenzoïque. Pour pouvoir obtenir l'acide ortho-, j'ai oxydé ensuite par le permanganate de potassium.

J'ai pris pour cela 14^{gr} de chaque portion du liquide mêlés à 200^{gr} d'eau, auxquels j'ai ajouté en quatre à cinq fois une solution faite avec 65^{gr} MnO^4K et 600^{gr} d'eau. La réaction est absolument insignifiante à froid. Le liquide, au contraire, est complètement décoloré après sept à huit heures d'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant.

Après filtration et traitement par l'acide chlorhydrique, j'ai obtenu une belle masse blanche d'acides chlorobenzoïques. En filtrant, lavant et reprenant par l'eau bouillante, j'ai obtenu les quantités suivantes de l'acide para, les différentes pertes étant presque les mêmes pour chaque groupe :

Sur 14^{gr} de liquide distillant entre :	Quantité d'acide parachlorobenzoïque obtenu.
°	gr
179-180.....	0,23
180-181.....	0,67
181-182.....	2,24

On voit que le dérivé para domine dans la dernière fraction de l'éthylbenzine monochlorée.

L'acide obtenu a été sublimé et j'en ai pris le point de fusion. Pour déterminer les proportions respectives des

acides ortho et méta, j'ai transformé la partie soluble dans l'eau en sel de baryum. L'orthochlorobenzoate de baryum étant plus soluble que le métachlorobenzoate, la séparation se fait facilement par cristallisation.

Après dessiccation, j'ai eu les poids des sels de baryum, d'où j'ai pu déduire les quantités respectives des acides. Pour mieux se rendre compte de ces quantités d'acides par rapport à la fraction du liquide qui les a produits, j'ai rédigé ce Tableau synoptique :

On trouve les trois isomères dans les proportions suivantes sur 14^{gr} et sur 100^{gr}.

Dans la fraction du liquide qui passe entre :	Ortho.		Méta.		Para.		Total.	
	14^{gr}	100^{gr}.	14^{gr}	100^{gr}.	14^{gr}	100^{gr}.	14^{gr}	100^{gr}.
179°-180°.....	2,1	15	3,4	24,3	0,23	1,66	5,73	40,9
180-181.....	3,4	24,3	3,8	27,1	0,67	4,8	7,87	56,2
181-182.....	1,4	10	2,7	19,3	2,24	7,6	6,34	45,3
Sur $3 \times 14 = 42^{gr}$	6,9	16,4	9,9	21,2	3,14	7,2	16,94	47,5

On voit que c'est le dérivé méta qui est en plus grande quantité et le dérivé para qui est le moins abondant.

De même, on peut observer que sur 14^{gr} de substance on obtient tout au plus 6 à 7^{gr} d'acide.

On peut ensuite s'apercevoir que le méta, l'ortho et le para occupent presque la même place entre eux que les trois toluènes chlorés pour lesquels la séparation est beaucoup plus facile, l'ortho passant à 158°, le méta à 156° et le para à 160°.

L'analogie entre ces deux séries d'homologues est assez évidente.

Mais, voulant savoir d'une manière encore plus précise les proportions dans lesquelles se trouvent ces isomères, je les ai oxydés encore une fois par le bichromate de potassium.

J'ai fait trois oxydations consécutives en prenant chaque fois les proportions suivantes :

	gr	I.	II.	III.
$C^6H^4ClC^2H^5$.....	25	179-180	180-181	181-182
$Cr^2O^7K^2$ pulvérisé.	125			
SO^4H^2 ordinaire...	250			
H^2O.....	1000			

Chaque oxydation durait vingt-deux heures. Après refroidissement, je filtrais sur l'amiante, je reprenais par l'ammoniaque à chaud et je précipitais à froid par l'acide chlorhydrique.

Le dérivé ortho est détruit complètement dans le cours de cette oxydation.

Je séparais les composés para et méta, grâce à la solubilité du second dans l'eau bouillante.

Les résultats sont consignés dans le Tableau suivant :

On trouve deux isomères, dans les proportions suivantes sur 25^{gr} et sur 100^{gr} :

Dans la fraction du liquide qui passe entre :	Méta.		Para.		Total.	
	25^{gr}	100^{gr}.	25^{gr}	100^{gr}.	25^{gr}	100^{gr}.
° °						
179-180.....	10,65	42,6	1,6	6,5	12,25	48,2
180-181.....	1,85	7,4	0,22	0,9	2,07	8,3
181-182.....	0,9	3,9	0,32	1,3	1,31	5,2
Sur $3\times25=75^{gr}$.	13,48	18,2	2,14	2,8	15,63	20,8

Or, dans ce Tableau, on peut faire les mêmes remarques que dans le premier.

Dans le premier, en partant de la quantité totale du mélange $6,9+9,9+3,14=19,94$, on trouve, pour chacun des trois isomères :

Pour 100.		
Ortho.	Méta.	Para.
34,5	44,6	15,1

On ne peut pas faire le même calcul dans le dernier cas, l'ortho faisant défaut.

Mais en ajoutant à 15,63 la quantité de corps ortho qu'il devrait y avoir, d'après les proportions de la somme 19,94, on trouve : 15,625 + 8,1 = 23,7 et on a les proportions centésimales suivantes :

Ortho.	Méta.	Para.
36	55	9

Par cette approximation, on arrive à avoir la même décroissance, en commençant au corps méta, pour arriver au corps para. Mais on ne peut rien dire de précis, car on ne sait rien de positif sur la manière dont ces corps sont détruits par les oxydants, vu les faibles rendements obtenus. Ensuite il se peut très bien que le dérivé ortho, ou même le dérivé para, se produise dans la réaction en plus grande quantité, mais qu'immédiatement il passe à un degré plus avancé d'éthylation. Néanmoins ce qu'il y a de certain, c'est que le dérivé méta se forme plus abondamment que les autres.

J'ai essayé également l'oxydation par l'acide nitrique : J'ai pris les quantités suivantes :

	Première opération.	Deuxième opération.
$C^6H^4ClC^2H^5$ (180-181).....	5^{gr}	5^{gr}
AzO^3H concentré.....	40 (1)	33
H^2O.....	75	75

Dans la première opération, l'ébullition a duré cinq jours à raison de huit heures par jour, et je n'ai rien obtenu.

Dans la deuxième opération, après six jours d'ébullition à raison de huit heures par jour, j'ai obtenu à peu

(1) On a ajouté l'acide en deux fois : 25^{gr} la première fois, 15^{gr} la seconde.

près $0^{gr},50$ d'acide chlorobenzoïque. Le faible rendement de cette oxydation ne m'a pas permis de décider si les proportions des trois corps étaient les mêmes que dans les oxydations précédentes.

Peut-être, en recommençant ces essais et variant les conditions d'oxydation, arriverai-je à de meilleurs résultats.

J'ajouterai une dernière remarque sur l'intérêt que présentent les résultats des oxydations. On comprend en effet que les proportions des acides obtenus fournissent des renseignements précieux pour pouvoir ensuite déterminer, avec le concours du Tableau de la page 401, la nature probable des diéthylbenzines chlorées qui dominent dans le résultat de l'éthylation des éthylbenzines monochlorées.

En ce qui concerne la détermination des caractères physiques, je me suis toujours servi du liquide bouillant de 180° à 181°.

L'éthylbenzine monochlorée est un liquide huileux, d'une odeur assez agréable, très volatil, ne laissant pas de trace sur le papier. Ce liquide est soluble à la température ordinaire dans son volume d'essence de pétrole, de sulfure de carbone, de chloroforme et d'éther ordinaire. Il est soluble dans un volume double de benzine, et triple d'alcool à 90°.

Le dérivé para existant dans la fraction 181°-182° ne cristallise pas à — 7°, peut-être à cause de sa petite quantité.

La densité du liquide à 0° est de 1,068.

La densité de la vapeur, prise par le procédé de M. V. Meyer, à 212° dans la vapeur du benzoate d'éthyle, a été trouvée une fois de 4,76 et deux fois de 4,77, la théorie demandant 4,87 (1).

(1) *a*. $M = 0^{gr},0709$ $V = 12^{cc},3$ $t = 15°$ $P = 757^{mm}$ $D = 4,77$
b. $M = 0^{gr},1092$ $V = 18^{cc},8$ $t = 15°$ $P = 757^{mm}$ $D = 4,76$
c. $M = 0^{gr},0826$ $V = 14^{cc},5$ $t = 16°$ $P = 757^{mm}$ $D = 4,76$

En faisant la combustion de ce corps, j'ai obtenu, moyenne de deux analyses :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	67,67	68,25
H.....	6,33	6,40

Pour doser le chlore, j'ai employé le procédé à la chaux.

Pour $0^{gr},4158$ de substance, j'ai trouvé $0^{gr},104$ de chlorure d'argent.

	Trouvé.	Calculé.
Chlore.....	24,92	25,33

DÉRIVÉS SULFONÉS.

Avec ces trois éthylbenzines monochlorées, on obtient facilement les dérivés monosulfonés.

Pour cela, j'ai pris 50^{gr} de substance dans chacune des trois fractions de la distillation 179°-180°, 180°-181°, 181°-182°; je les ai traitées séparément par le même poids d'acide sulfurique qui contenait 88-90 pour 100 de SO^4H^2. Après une ébullition de cinq heures dans un appareil à reflux, le tout était dissous dans l'acide sulfurique. J'ai versé ce produit dans une grande quantité d'eau, j'ai neutralisé par le carbonate de baryum, j'ai fait bouillir et j'ai filtré à chaud. Les résultats des trois opérations ayant été réunis ont fourni 250^{gr} de sel de baryum pur, bien cristallisé.

Ce sel était un mélange de plusieurs isomères.

La théorie en prévoit dix. Quatre sont possibles avec chacun des dérivés ortho et méta, deux avec le dérivé para.

Comme le méta domine de beaucoup dans le mélange liquide employé, ainsi que nous l'avons vu plus haut, c'est lui qui a produit certainement la plus grande partie du

sel sulfoné. Le para vient très probablement en dernière ligne.

La formule du sel est la suivante :

$$(C^2H^5-C^6H^3Cl-SO^3)^2Ba.$$

Pour la vérifier, on a dosé la baryte.

Ce dosage, ainsi que la détermination de la solubilité et de l'eau de constitution, ont été exécutés par M. Lévêque, que je tiens à remercier ici.

On a pris $0^{gr},7648$ de substance séchée à 200°. On a eu, après dissolution et précipitation par l'acide sulfurique, $0^{gr},3049$ de sulfate de baryum, ce qui donne :

	Trouvé.	Calculé.
Baryum.....	23,44	23,96

Pour séparer le mieux possible les isomères qui constituaient le mélange, j'ai traité à plusieurs reprises d'abord la masse totale, puis les fractions obtenues, par de l'eau à 15°, 25°, 50°, 75° et 100°. Toutes ces fractions étaient ensuite concentrées, cristallisées, décantées et desséchées. J'ai pu obtenir ainsi quatre isomères :

(α) $[(C^6H^3Cl-C^2H^5-SO^3)^2Ba]^2+H^2O$:

aiguilles cristallines, inaltérables à l'eau. C'est le moins soluble dans l'eau;

(β) $[(C^6H^3Cl-C^2H^5-SO^3)^2Ba]^4+3H^2O$:

poudre cristalline, composée de très petites aiguilles;

(γ) $(C^6H^3Cl-C^2H^5-SO^3)^2Ba+H^2O$:

lamelles incolores rhombiques, d'un brillant nacré, inaltérables à l'eau. Ce corps ressemble parfaitement au sel du baryum de l'acide orthochloro-métacrésylsulfureux, décrit par MM. Hübner et Majert;

(δ) $[(C^6H^3ClC^2-H^5-SO^3)^2Ba]^3+H^2O$:

corps blanc, grenu, ou en touffes mamelonnées assez volumineuses, constitué par des cristaux aciculaires groupés ensemble. Corps très soluble dans l'eau.

Le Tableau suivant fera mieux ressortir les caractères de ces sels.

Variété.	Quantités obtenues. Total.	Puor 100.	Solubilité de 1^{gr} dans l'eau (centim. cube) à 15°	à 100°	Eau perdue entre 100° et 200° par poids moléculaire.
α.....	41^{gr}	16	161,7	19,8	8,82
α + β....	20	mél.			
β.....	22^{gr}	9	97,9	15,4	13,70
β + γ....	30	mél.			
γ.....	60^{gr}	36	51,4	17,4	17.40
γ + δ....	32	mél.			
δ.....	30^{gr}	12	32,9	5,4	6,66
Reste...	15				
Total..	250^{gr}				

D'après ces caractères, on peut facilement voir que ces sels sulfonés renferment moins d'eau de cristallisation que les sels correspondants des acides crésylsulfonés, et qu'ils sont par contre un peu plus solubles dans l'eau.

La dernière partie est presque déliquescente; je croyais avoir affaire à un isomère bien caractérisé; mais elle a donné à l'analyse une teneur en baryte insuffisante.

LA DIÉTHYLBENZINE MONOCHLORÉE

$$C^6H^3Cl-(C^2H^5)^2.$$

En poussant plus loin l'éthylation, on obtient dans la réaction précédente des produits supérieurs et, comme on l'a vu à la page 402, les diéthylbenzines monochlorées, en assez grande quantité.

Il ne s'agit donc que d'ajouter deux fois l'éthylène au chlorure de phényle.

La théorie prévoit six isomères.

Parmi les trois éthylbenzines monochlorées, l'ortho et la méta, en les éthylant à part, produiraient chacune quatre dérivés, la para seulement deux. Le Tableau de la page 401 nous rend bien compte de ces faits, et montre que ces dix corps se réduisent en réalité à six distincts.

Or pour obtenir séparément quelques-uns de ces isomères, on aurait dû partir de chacune des trois éthylbenzines monochlorées.

Malheureusement, la séparation n'étant pas possible dans les conditions où je me trouvais, j'ai dû faire la réaction en opérant sur le mélange des trois corps.

Par la distillation fractionnée, on pourra sans doute isoler au moins les isomères les plus éloignés. Pour le moment, j'ai seulement cherché à me rendre compte de quelques-uns de ces isomères d'après leur produit d'oxydation.

Comme on l'a vu à la page 402, les diéthylbenzines monochlorées passent entre 214°-225°.

Or, voici les proportions de ces corps qui passent à chaque température.

Dernier fractionnement dans une colonne à six boules, haute de $0^{m},28$.

	Quantités obtenues.	
Températures.	Première opération.	Seconde opération.
° °	gr	gr
213-214.....	12	2
214-215.....	23	8
215-216.....	115	14
216-217.....	117	111
217-218.....	23	158
218-219.....	Reste une quinzaine	117
219-220.....	de grammes dans	68
220-223.....	le ballon.	34
223-225.....		20

Le liquide avant la distillation était séché sur le chlorure de calcium et le carbonate de potassium sec.

Ce liquide, très mobile, est d'une odeur assez agréable; d'une densité à 0° de 1,036. Il est très volatil.

La densité de la vapeur, déterminée par la méthode de M. V. Meyer, dans la diphénylamine à 312°, a été trouvée égale à 5,65, la théorie demandant 5,85 (1).

On a fait plusieurs dosages de chlore et une combustion.

Voici l'analyse faite avec le produit bouillant de 216° à 217° de la première opération :

	gr
Matière.....	0,5429
H^2O.....	0,3902
CO^2.....	1,4245

	Trouvé.	Calculé.
C.....	71,56	71,22
H.....	8,17	7,72

Pour le dosage du chlore, la fraction 218°-219° de la seconde opération a donné :

Matière.....	$0^{gr},3397$
Chlorure d'argent....	$0^{gr},2845$

	Trouvé.	Calculé.
Chlore.....	20,72	21,06

La fraction passant entre 218°-219° est soluble à 13° en toute proportion dans l'essence de pétrole, le sulfure de carbone, l'éther ordinaire et le chloroforme.

De même, elle est soluble dans 2, 5 à 3 fois son volume de benzine et dans 7 fois son volume d'alcool à 90 pour 100.

Pour nous rendre compte du nombre des isomères qui peuvent constituer ce liquide, il faut nous adresser aux produits obtenus par son oxydation.

---

(1) $M = 0^{gr},0665$; $t = 24°$; $V = 9^{cc},8$; $P = 764^{mm},7$.

ACIDES PHTALIQUES CHLORÉS.

Parmi les six diéthylbenzines monochlorées possibles, il en existe au moins trois dans le liquide dont je viens de décrire les caractères.

Les produits d'oxydation obtenus prouvent l'existence de ces trois corps.

J'ai essayé pour l'oxydation de ce liquide le permanganate de potassium et le bichromate de potassium. Par le permanganate de potassium, le rendement est excessivement faible, sinon nul.

L'action à froid, même après une semaine, est nulle.

Voici les conditions et le résultat des deux oxydations que j'ai faites :

	I.		II.
$C^6H^3Cl(C^2H^5)^2$ 216°-218°.	25gr		50gr
MnO^4K, $2 \times 105 =$	210	$7 \times 57 =$	399
H^2O	1500		1500

Durées des ébullitions.

I.	II.
22 heures en trois jours.	75 heures en neuf jours.

J'ai filtré à chaud dans les deux cas sur de l'amiante; en traitant le liquide filtré par l'acide chlorhydrique, il s'est dégagé beaucoup d'anhydride carbonique, mais je n'ai obtenu aucun précipité.

Cependant, dans la seconde oxydation, en traitant la liqueur par le chlorure de baryum, j'ai obtenu un précipité blanc noircissant par la chaleur, avec l'odeur caractéristique des produits impurs de ces oxydations.

Le produit d'oxydation dans ce cas est un corps soluble à froid dans l'eau. Le rendement étant excessivement faible, j'ai essayé l'oxydation par le bichromate de potassium.

J'ai effectué six oxydations. Pour chacune les condi-

tions ont été différentes. Voici celle qui m'a donné le meilleur rendement :

		gr
$C^6H^3Cl(C^2H^5)^2$....		50
$Cr^2O^7K^2$ en poudre.	$2\times180=$	360
SO^4H^2 ordinaire...	$2\times250=$	500
H^2O.....	$1000+500=$	1500

J'ai fait bouillir pendant vingt-cinq heures réparties en trois jours. J'ai laissé refroidir, et j'ai filtré sur l'amiante. Une odeur aromatique très forte, mais agréable, s'est fait sentir. J'ai lavé le précipité à l'eau froide, j'ai repris par l'ammoniaque à chaud, et j'ai filtré. Par l'acide chlorhydrique, on obtient un abondant précipité blanc, caillebotté. On obtient ainsi 5^{gr} d'acide, c'est-à-dire 10 pour 100 de la substance employée.

Ce corps, bien séché, a donné à l'analyse les résultats suivants :

	gr
Matière employée.....	0,266
Eau trouvée.....	0,069
Acide carbonique.....	0,4699

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.....	47,42	47,78
Hydrogène.....	2,88	2,49

Pour le dosage du chlore, on a eu :

Matière employée.....	$0^{gr},4444$
Chlorure d'argent.....	$0^{gr},3120$

	Trouvé.	Calculé.
Chlore.....	17,34	17,70

Mais ce corps est un mélange de deux isomères.

Leur séparation heureusement est très facile, l'un étant aisément soluble dans l'eau bouillante, l'autre au contraire absolument insoluble.

Voici leurs caractères :

Acide α. — Soluble facilement dans l'eau bouillante, et

cristallisant par refroidissement. Absolument insoluble dans l'eau à 15° — Facilement soluble à froid dans l'alcool à 90 pour 100.—Soluble à froid dans l'ammoniaque, la benzine, l'éther ordinaire; moins facilement dans le chloroforme et le sulfure de carbone. Soluble à chaud dans l'essence de pétrole.

Cet acide fond à 129°-130°. Il se déshydrate facilement par sublimation. Son anhydride fond à 114°, et se présente en belles aiguilles; il est soluble à froid dans la benzine, l'éther ordinaire, le chloroforme et le sulfure de carbone; il est soluble seulement à chaud dans l'essence de pétrole.

Acide β. — Absolument insoluble dans l'eau bouillante, dans laquelle il se ramollit au fond du vase en noircissant. Plus facilement soluble à froid dans l'ammoniaque. L'acide chlorhydrique le précipite à l'état caillebotté amorphe comme le chlorure d'argent. Difficilement soluble dans l'alcool chaud, dans lequel il cristallise cependant mieux que son isomère. Il est soluble à froid dans la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone et l'éther ordinaire, soluble à chaud seulement dans l'essence de pétrole.

Il fond à 123° et se sublime facilement à 100°. Il distille sans se décomposer et sans donner d'anhydride.

Pour ces différentes oxydations, j'ai employé diverses fractions des diéthylchlorobenzines depuis 215° jusqu'à 220°. Or, voici les proportions que j'ai trouvées dans deux de ces oxydations :

Fractions.	α.	β.
215°-217°.....	0,02^{gr}	0,04^{gr}
217°-219°.....	0,70^{gr}	0,95^{gr}

L'éthylbenzine, qui par oxydation produit l'acide α, passe donc avant celle qui produit le dérivé β.

Dès que j'aurai une plus grande quantité de liquide,

j'arriverai peut-être à les séparer par des fractionnements réitérés.

Peut-on maintenant indiquer la position du chlore et des carboxyles dans ces deux acides?

On connaissait deux des six acides monochlorophtaliques. Le premier, celui découvert par M. Alen, n'a pas été bien étudié; on ne connaît même pas son point de fusion.

M. Clève, d'Upsal, avait fait connaître deux modifications de la naphtaline dichlorée.

La modification δ fond à 114°; la modification ε à 135°.

M. Alen (1), les ayant préparées de nouveau dans son laboratoire et les ayant oxydées, obtint les deux acides suivants :

En chauffant la naphtaline dichlorée δ en tubes scellés à 140° avec de l'acide nitrique de densité 1,21, il obtint un acide phtalique monochloré.

Mais il ne donne pas son point de fusion, et même l'analyse a été faite avec le dérivé nitré de ce corps.

Avec la naphtaline ε, opérant dans les mêmes conditions et à une température de 150°, il obtient un acide phtalique mélangé, dit-il, « avec le même acide nitré ».

Par sublimation de cet acide, il obtient l'anhydride monochlorophtalique, fondant à 95°.

Il attribue aux carboxyles et au chlore les positions suivantes :

$$C^6H^3Cl(CO^2H)^2.$$
$$\text{1. 2. 3.}$$

Le second est mieux connu.

C'est celui décrit par M. Auerbach (2). Il l'a obtenu en traitant par le chlore une solution froide d'acide phtalique, additionné d'un excès d'alcool. Il fond à 149°-

(1) Alen, *Sur quelques dérivés des naphtalines dichlorées* δ *et* ε (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXVI, p. 434; année 1881).

(2) *Voir* Beilstein, *Handbuch der organischen Chemie*, p. 1541; 1881.

150°, il est facilement soluble dans l'alcool et dans la benzine, de laquelle il se dépose en aiguilles.

Son anhydride est cristallisé; insoluble dans la benzine et la ligroïne, il est soluble dans le chloroforme et fond à 140°-143°.

On admet les positions suivantes :

$$C^6H^3Cl\underset{1.}{}(\underset{3.}{CO^2H})^{\underset{4.}{2}}.$$

Si ces données sont exactes, par le Tableau de la page 401 on peut voir que pour le dérivé δ on devrait admettre les positions 1, 3, 5, et pour le dérivé β les positions 1, 2, 5; dans ce dernier les carboxyles, étant dans la position para, ne pourront perdre facilement leurs oxhydryles, pour passer à l'état d'anhydride, caractère qui appartient spécialement au corps β.

LA MÉTHYL-CHLORO-ÉTHYLBENZINE-ACÉTONE.

$$C^6H^3Cl\begin{cases}CO\text{-}CH^3\\ CH^2\text{-}CH^3.\end{cases}$$

En dehors de ces deux acides α et β, dans la même oxydation que je viens d'indiquer plus haut, on obtient encore un troisième corps qui a des allures très étranges.

Voici comment je suis parvenu à prouver son existence. Dans plusieurs oxydations, en présence du faible rendement que j'obtenais, voyant que le produit resté sur l'amiante après la filtration à froid n'est pas complètement soluble dans l'ammoniaque chaude et que ce produit a de même une odeur assez forte; ayant constaté que cette substance d'une couleur grisâtre est effectivement insoluble dans l'ammoniaque chaude, je l'ai dissoute pour l'isoler dans l'alcool bouillant jusqu'à complet épuisement.

Or, en se refroidissant, l'alcool a laissé déposer deux corps, l'un liquide, brunâtre et plus dense que l'alcool, l'autre blanc jaunâtre et solide.

Au moyen d'un vide de deux centimètres à la trompe, on filtre facilement l'alcool et le liquide brunâtre, et l'on peut ainsi isoler le corps solide.

Au commencement, j'ai cru que ce liquide brunâtre n'était autre chose qu'un reste de diéthylbenzine monochlorée non oxydée. J'ai constaté ensuite qu'il en contenait effectivement une assez forte proportion.

Quant au corps solide, je l'ai de nouveau traité par l'ammoniaque bouillante à plusieurs reprises. Sur 20^{gr} de ce corps, c'est à peine si j'ai pu dissoudre dans l'ammoniaque une petite quantité pesant tout au plus $0^{gr},1$ d'une substance qui s'est déposée par refroidissement, et qui, par filtration, reste sur le filtre, comme un vernis luisant, jaune brunâtre, pouvant facilement être détaché. Dans la flamme du bec Bunsen, une petite quantité brûle avec la coloration caractéristique des substances chlorées.

Quant au corps insoluble dans l'ammoniaque bouillante, qui constitue la principale partie, j'ai voulu le purifier et le faire cristalliser dans l'alcool chaud.

Mais, voulant chasser ensuite l'alcool, dans lequel il est du reste peu soluble, pour le faire mieux cristalliser dans une solution concentrée, j'ai vu que ce corps solide se transforme en une substance liquide, absolument la même que le liquide brunâtre dont j'ai parlé plus haut.

J'ai cru même un moment que j'avais affaire à un acide ne se combinant pas à l'ammoniaque, mais s'éthérifiant facilement dans l'alcool bouillant.

J'ai distillé trois fois ce corps et j'ai constaté qu'il passe sans décomposition entre 265°-270°.

Or, d'après l'analyse faite, ce corps ne peut être autre chose que l'acétone suivante :

$$C^6H^3Cl \begin{cases} CO\text{-}CH^3 \\ CH^2\text{-}CH^3 \end{cases}$$

Ce produit, toutefois, est encore souillé d'un peu de

diéthylbenzine monochlorée, dont je n'ai pas pu le séparer complètement par distillation, vu la petite quantité de liquide obtenu, 12gr, passant entre 265°-270°.

C'est pour cela que dans le Tableau suivant je mets en regard les compositions centésimales de ces deux corps, en présence du résultat de l'analyse :

	gr
Matière employée.....	0,2446
Anhydride carbonique.....	0,6030
Eau.....	0,1495

		Calculé pour	
		I.	II.
		$C^6H^3Cl \begin{cases} CO\text{-}CH^3 \\ CH^2\text{-}CH^3 \end{cases}$	$C^6H^3Cl(C^2H^5)^2$
	Trouvé.	I.	II.
Carbone.....	67,23	65,70	71,22
Hydrogène.....	6,79	6,02	7,72

Pour le chlore, nous avons :

Matière employée.....	0gr,6767
Chlorure d'argent.....	0gr,5222

	Trouvé.	Calculé.	
		I.	II.
Chlore.....	19,08	19,39	21,07

Ce corps, bouilli longtemps avec la potasse alcoolique, n'a été altéré en rien, ce qui aurait été impossible si j'avais eu affaire à un phtalate d'éthyle, comme je le croyais au commencement.

MM. Friedel et Balsohn ont obtenu une acétone pareille $C^6H^5COCH^3$, en partant de l'éthylbenzine qu'ils ont oxydée, après dissolution dans l'acide acétique cristallisable, par l'acide chromique à chaud.

Elle passe à 200°.

Il y a une ressemblance frappante entre les propriétés de ces deux corps, et c'est seulement après la lecture de l'intéressante Note de ces chimistes que j'ai pu m'expliquer pourquoi, en dissolvant dans l'alcool, purifiant ensuite et distillant, je suis arrivé, en partant d'un corps solide, à un corps qui était liquide, même à — 7°.

Voici ce que disent ces deux savants :

« Nous avons pu le caractériser, en particulier à l'aide de la propriété qu'a ce corps de rester en surfusion même à 0°, quoique son point de fusion soit situé à 15°. Ayant refroidi à 0° le tube qui renfermait le produit d'oxydation de l'éthylbenzine, nous l'avons vu rester liquide indéfiniment; mais, l'ayant touché avec une parcelle de méthylbenzoyle préparé par distillation de l'acétate et du benzoate de calcium, que nous avons fait cristalliser en le plongeant dans un mélange réfrigérant, nous avons vu le liquide se prendre immédiatement en belles lames cristallines fondant à la température de la main. » Malheureusement, je n'ai plus la moindre trace du corps solide dont je suis parti, pour pouvoir faire le même essai. Je compte revenir prochainement sur ce point.

Le fait est d'une grande importance. Les idées de MM. Fittig, Popoff et Zincke, et ensuite de MM. Friedel et Balsohn, sur la manière dont ces oxydations se font dans les homologues de la benzine, dont la chaîne grasse contient plus d'un carbone, sont vérifiées de nouveau, et l'on peut dire, avec MM. Friedel et Balsohn, que « nous pouvons donc conclure de ces faits que, dans l'oxydation des hybrocarbures aromatiques, au moins de ceux dans lesquels se trouve rattaché au noyau benzénique un groupe CH^2, il y a tout d'abord formation d'une acétone qui elle-même se dédouble de la manière connue » (1).

---

(1) Friedel et Balsohn, *Sur l'oxydation ménagée de l'éthylbenzine* (*Bulletin de la Société chimique*, t. XXXII, p. 615; 1879).

ACIDE ÉTHYL-CHLORO-BENZOÏQUE.

$$C^6H^3Cl\begin{cases} CO^2H \\ C^2H^5 \end{cases}$$

J'ai pris l'acétone précédente et, pour confirmer sa nature, je l'ai traitée par la potasse fondue à chaud pour la transformer dans l'acide correspondant. Une partie de la substance sur les 10^{gr} employés a été détruite pendant l'ébullition de 25 à 30 minutes.

Le tout noircit et se prend en masse. Après dilution par l'eau, filtration et précipitation par l'acide chlorhydrique, j'ai obtenu une petite quantité de cet acide que j'ai purifié en le reprenant ensuite par l'ammoniaque. Il est blanc, insoluble à froid dans l'eau et fond à 115°. Il commence à se sublimer à l'étuve à eau. Le dosage du chlore nous a donné:

Matière..... 0^{gr},2007
Chlorure d'argent.... 0^{gr},1609

	Trouvé.	Calculé.
Chlore.....	19,83	19,22

Par son point de fusion, cet acide se rapproche beaucoup de l'acide éthylbenzoïque $C^6H^4(C^2H^5)CO^2H$, découvert par MM. Fittig et Kœnig (1), et qui lui donnent comme point de fusion 110°-111°, tandis que MM. Thorpe et Kékulé (2) donnent les nombres 107°-108°.

J'ai ensuite préparé le sel de baryum

$$(C^6H^3Cl(C^2H^5)CO^2)^2Ba,$$

qui se présente en petits cristaux insolubles dans l'eau froide.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. VIII, p. 96; 1867.
(2) *Ibid.*, t. XIII, p. 270; 1870.

LA TRIÉTHYLBENZINE MONOCHLORÉE.

$C^6H^2Cl(C^2H^5)^3$.

La théorie prévoit pour ce corps six isomères de position. Le liquide que j'ai obtenu contient certainement au moins trois ou quatre de ces isomères, car nous n'avons fait qu'éthyler encore davantage les diéthylbenzines monochlorées, dans lesquelles nous avons trouvé d'une manière certaine trois isomères.

Voici dans quelles conditions passe le liquide à la distillation dans la colonne à six boules :

Températures d'ébullition.	Quantités obtenues.
	gr
235°-240°.....	10
240°-245°.....	69
245°-250°.....	110
250°-255°.....	50
255°-260°.....	19

Le point fixe remarqué est 248°. On a remarqué encore un arrêt à 252°.

Voici l'analyse élémentaire faite sur deux échantillons de ce corps :

		gr
Matière	1.....	0,3808 (1)
	2.....	0,3598
Eau	1.....	0,2994
	2.....	0,2725
CO^2	1.....	1,0086
	2.....	0,9693

		Trouvé.	Calculé.
Carbone.....	1.....	72,23	73,28
	2.....	73,47	

		Trouvé.	Calculé.
Hydrogène.....	1.....	8,73	8,65
	2.....	8,60	

(1) L'échantillon 1 passe entre 240°-250°.

Pour le dosage du chlore, nous avons :

Matière.....	$0^{gr},4699$
Ag Cl.....	$0^{gr},3586$

	Trouvé.	Calculé.
Chlore.....	18,87	18,06

Ce corps est assez mobile, volatil et d'une odeur moins agréable que ses homologues inférieurs.

La densité du liquide a été trouvée, à 8°, égale à 1,028. La densité de vapeur, prise dans la diphénylamine à 312°, a été trouvée égale à 6,87, la théorie demandant 6,80 (1). Ce corps est soluble en toutes proportions à froid dans l'éther ordinaire et l'essence de pétrole, de même dans le sulfure de carbone et le chloroforme.

Il est soluble dans trois fois et demie son volume de benzine, et seulement dans treize fois son volume d'alcool. On ne connaît pas encore d'acide tricarboxyle monochloré. Avec cette triéthylbenzine monochlorée, j'ai voulu préparer au moins un de ces acides.

En oxydant par le bichromate de potassium, je n'ai rien obtenu, et comme, en présence du grand excès d'acide sulfurique employé, je n'aurais pas pu précipiter l'acide, si par hasard il était en solution froide, je me suis adressé au permanganate de potassium à chaud. Dans cette réaction la masse est restée liquide ; elle avait une forte odeur aromatique agréable, et précipitait par le chlorure de baryum.

J'ai obtenu ainsi le sel de baryum de l'acide. Malheureusement le rendement est très faible ; sur 25^{gr} d'hydrocarbure, je n'ai eu que de 1^{gr} à 2^{gr} de sel de baryum.

Cet acide partage donc avec les trois acides tricarboxyles monochlorés connus, la propriété d'être très soluble à froid, même dans l'eau.

---

(1) M = 0,0902 ; t^{o} = 23° ; V = 9^{cc} ; P = 760,5 à 20°. Première bulle = 1^{cc}.

Je me propose d'étudier prochainement dans un Mémoire spécial ce corps, ainsi que les divers acides polycarboxylchlorés qui peuvent se déduire des corps que j'ai à ma disposition.

LA TÉTRAÉTHYLBENZINE MONOCHLORÉE

$$C^6 H Cl (C^2 H^5)^4.$$

La théorie prévoit trois isomères. Le liquide que j'ai obtenu contient certainement plusieurs de ces isomères, d'après la manière dont il distille :

Températures d'ébullition.	Quantités obtenues.
	gr
265°-268°.....	8
268-275.....	61
275-280.....	28
280-290.....	10

Le point fixe le mieux observé est 269°.

C'est le corps le plus difficile à obtenir pur par distillation, dans cette série, parce qu'il est mélangé surtout à l'homologue supérieur.

L'analyse élémentaire, faite sur la fraction 268°-275°, nous a donné :

	gr
Matière.....	0,2975
Eau.....	0,2518
CO^2.....	0,8120

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.....	74,43	74,83
Hydrogène.....	9,40	9,35

Pour le chlore nous avons :

Matière.....	0gr,4769
Chlorure d'argent.....	0gr,3000

	Trouvé.	Calculé.
Chlore.....	15,56	15,81

La densité de ce corps a été trouvée, à 0°, égale à 1,022.

La densité de vapeur, prise à 360° dans le mercure, a été trouvée égale à 7,17, la théorie demandant 7,77 (1). Ce corps est très soluble à froid dans les mêmes réactifs que les précédents. Il est soluble dans quatre fois son volume de benzine et dans vingt-six fois son volume d'alcool.

LA PENTAÉTHYLBENZINE MONOCHLORÉE.

$C^6Cl(C^2H^5)^5$.

Ce corps est le dernier dérivé éthylé possible en partant de la benzine monochlorée.

Sa production est très difficile. Opérant sur plusieurs kilogrammes de chlorure de phényle, c'est à peine si j'ai obtenu une cinquantaine de grammes de ce corps. Forcé, par la haute température de son ébullition, de le rectifier dans un simple ballon, on parvient difficilement à l'avoir pur. La moindre trace du produit supérieur, sur lequel nous reviendrons à la fin de ce Chapitre, suffit pour modifier profondément l'analyse élémentaire et surtout la densité de ce corps.

De même il m'a été impossible, à cause de la faible quantité de matière que j'ai eue à ma disposition, d'observer un point bien fixe pour la température d'ébullition. Il passe entre 290°-295° et distille sans la moindre décomposition visible. Seulement, je dois faire remarquer qu'à chaque distillation j'obtenais une quantité moindre de ce produit, tandis que, au contraire, la partie supérieure augmentait.

L'analyse élémentaire nous a donné :

	gr
Matière.....	0,1675
Eau.....	0,1530
CO^2.....	0,4645

(1) M = 0,0851; t^o = 14,6; V = 10^{cc}; P = 749^{mm},1 à 9^h.

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.....	75,64	76,04
Hydrogène.....	9,48	9,90

Pour le chlore nous avons :

Matière.....	$0^{gr},5777$
Chlorure d'argent.....	$0^{gr},3424$

	Trouvé.	Calculé.
Chlore.....	14,78	14,06

Ce corps est assez mobile et se colore en jaune clair avec le temps. Sa densité à 0° a été trouvée égale à 1,065. — La densité de sa vapeur, prise dans le mercure, a été trouvée égale à 8,43, la théorie demandant 8,74 (1).

Ce corps est tout aussi soluble que ses homologues inférieurs dans les mêmes réactifs. Il est soluble dans cinq fois et demie son volume de benzine et seulement dans trente-deux fois son volume d'alcool à 90 pour 100.

En dehors des produits prévus par le Tableau de la page 401, nous avons vu qu'il se forme en assez grande quantité, surtout par rapport aux derniers corps éthylés, un autre corps qui passe à l'état pur vers 350°.

C'est un liquide d'une couleur rougeâtre, même si on le distille dans le meilleur vide qu'on puisse obtenir par la trompe à eau.

Il reste liquide même à — 7°.

L'analyse de ce corps nous a donné les nombres suivants :

	I.	II.
	gr	gr
Matière employée.....	0,3271	0,2753
Anhydride carbonique...	0,8526	0,7155
Eau.....	0,1840	0,1550

(1) M = 0,1308; $t° = 20°$; $V = 13^{cc},4$; $P = 747^{mm}$ à 0°.

	I.	II.
Carbone	71,08	70,81
Hydrogène	6,25	6,26

Pour le chlore, nous avons :

	I.	II.	III.
	gr	gr	gr
Matière employée	0,4631	0,4999	0,4011
Chlorure d'argent	0,4387	0,4749	0,3749
Chlore	23,43	23,51	23,11

Or ces nombres nous conduisent à un corps qui, ayant au moins 1^{at} de chlore, serait constitué par 9^{at} de carbone et d'hydrogène.

Théoriquement on aurait alors :

	Calculé.
Carbone	70,81
Hydrogène	5,90
Chlore	23,27
Total	99,98

Ce corps ne pourrait être que l'allylphényle monochloré, $C^6H^4Cl-CH^2-CH=CH^2$ ou son isomère, le phénylpropylène $C^6H^4Cl-CH=CH-CH^3$.

Ces corps ne sont pas connus. On connaît seulement l'allylphényle qui bout à 165°-170° et le phénylpropylène bouillant à 151°. Mais tout porte à admettre que leurs dérivés chlorés ne peuvent pas bouillir à 350°.

De plus, si j'avais eu affaire à l'un quelconque de ces deux corps, par oxydation, j'aurais dû tomber sur l'un des acides benzoïques chlorés.

Or, l'oxydation ne m'a rien donné de semblable. — J'étais donc obligé d'admettre l'existence d'un corps de la formule $C^{18}H^{18}Cl^2$.

Pour trancher entre les deux formules, la densité de vapeur devenait donc absolument nécessaire.

Pour le premier corps, elle devrait être égale à 5, 29, tandis que pour le second elle doit être double, 10, 58. Or,

la densité de vapeur, prise dans la vapeur de soufre, a été trouvée égale à 8,85 (1).

Le corps ne s'est pas du tout décomposé.

Si le nombre trouvé est un peu inférieur au nombre théorique, cela tient sans doute à ce que je n'ai eu à ma disposition que le corps passant entre 330°-350°, qui contenait probablement une petite quantité de penta-éthylbenzine monochlorée.

Quelle peut être la nature intime de ce corps?

On ne peut que choisir entre les trois formules de constitution suivantes :

(I) $$C^6H^3Cl \begin{matrix} \nearrow \\ \searrow \end{matrix} \begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^4 \end{matrix} \begin{matrix} \searrow \\ \nearrow \end{matrix} C^6H^2Cl\text{-}C^2H^5$$

(II) $$C^2H^5\text{-}C^6H^2Cl \begin{matrix} \nearrow \\ \searrow \end{matrix} \begin{matrix} CH^2 \\ CH^2 \end{matrix} \begin{matrix} \searrow \\ \nearrow \end{matrix} C^6H^2Cl\text{-}C^2H^5$$

(III) $$C^2H^5\text{-}C^6H^2Cl \begin{matrix} \nearrow \\ \\ \searrow \end{matrix} \begin{matrix} C^2H^4 \\ \text{———} \end{matrix} \begin{matrix} \searrow \\ \\ \nearrow \end{matrix} C^6H^2Cl\text{-}C^2H^5$$

ou, en admettant comme point de départ la formule $C^{18}H^{20}Cl^2$, qui cadre également bien avec les analyses, on pourrait avoir affaire au corps

(IV) $$C^2H^5 - C^6H^3Cl - C^2H^4 - C^6H^3Cl - C^2H^5.$$

Dans les conditions où nous nous sommes trouvés, je pense que ce doit être le premier ou le dernier de ces corps qui s'est formé.

Pour résoudre cette question d'une manière définitive, je me suis adressé aux produits d'oxydation que j'étudie spécialement.

Ajoutons encore que la densité de ce corps, prise à 0°, a été trouvée égale à 1,179. — Elle est de beaucoup supérieure aux densités des éthylbenzines monochlorées. Ceci confirme encore la probabilité de l'une de ces quatre formules de constitution.

(1) Matière : 0,0944; $t^\circ = 13^\circ,8$; $V = 8^{cc},8$; $P = 760^{mm},5$ à $2^\circ,5$.

CARACTÈRES PHYSIQUES DES ÉTHYLBENZINES MONOCHLORÉES.

Nature du corps.	Points d'ébullition.	État physique du corps à — 7°.	Densité à 0°.	Densité de la vapeur.	Solubilité de 1°° de substance à + 13° dans les volumes suivants (en centimètres cubes) de : Ether ordinaire. Ess. de pétrole. Chloroforme. Sulf. de carbone.	Benzine cristallisable.	Alcool à 50°.
1. $C^6H^4Cl\text{-}C^2H^3$.....	179°-183°	liquide	1,068	4,77	1	2	3
2. $C^6H^3Cl(C^2H^5)^2$.....	215-225	»	1,036	5,83	1	3	7
3. $C^6H^2Cl(C^2H^5)^3$.....	240-260	»	1,028	6,80	1	3,5	13
4. $C^6HCl(C^2H^3)^4$.....	268-275	»	1,022	7,17	1	4	26,5
5. $C^6Cl(C^2H^5)^5$.....	290-295	»	1,065?	8,43	1	5	32

SUR LA PRÉPARATION ET LES PROPRIÉTÉS DU TRIFLUORURE DE PHOSPHORE;

PAR M. H. MOISSAN,

Professeur agrégé à l'École de Pharmacie de Paris.

HISTORIQUE.

Les premières recherches sur les combinaisons du fluor et du phosphore sont dues à Humphry Davy. Par la distillation, dans un vase de platine, d'un mélange de phosphore et de fluorure de plomb ou de mercure, ce savant obtint un liquide fumant, pouvant brûler à l'air, qui fut regardé comme un trifluorure ayant pour formule $PhFl^3$ (1).

En 1826, dans une lettre adressée à Arago et publiée aux *Annales de Chimie,* Dumas, reprenant l'étude de quelques composés volatils à propos de recherches sur les densités de vapeur, fournit les détails suivants sur le fluorure de phosphore : « C'est un liquide blanc, très fumant, qui s'obtient aisément et en abondance en traitant le fluorure de plomb par le phosphore (2). »

On comprend très bien qu'à une époque où les fluorhy-

(1) Voici ce qu'écrit Berzélius à ce sujet : Le fluor se combine avec le soufre et le phosphore. On obtient ces combinaisons en distillant du fluorure plombique ou mercurique avec du soufre ou du phosphore dans des vaisseaux de platine. Il en résulte un sulfure ou un phosphure de métal et un fluorure de soufre ou de phosphore qui se volatilise. D'après Davy qui, le premier, a produit ces combinaisons, elles sont liquides et fumantes. Le fluorure de phosphore est susceptible de prendre feu et de brûler. On présume qu'il se produit alors de l'acide phosphorique et du fluorure gazeux, qui se répand dans l'air. L'eau le décompose en acide phosphoreux et en acide fluorhydrique; c'est donc un fluoride phosphoreux ayant pour formule $PhFl^3$ [*Traité de Chimie* (seconde édition française), t. I, p. 253; 1845].

(2) DUMAS, *Note sur quelques composés nouveaux,* extraite d'une lettre de Dumas à Arago (*Annales de Chimie et de Physique,* 2e série, t. XXXI, p. 433; 1826).

drates de fluorures étudiés surtout par M. Fremy (1) étaient peu connus, il était difficile d'obtenir des fluorures métalliques bien privés d'eau ou d'acide fluorhydrique et, par conséquent, de préparer à l'état de pureté les combinaisons du fluor et du phosphore.

Nous ajouterons que M. Mac Ivor (2) regardait aussi le trifluorure de phosphore comme un corps liquide, tandis que M. Thorpe (3) préparait, par l'action du pentachlorure de phosphore sur le trifluorure d'arsenic, un nouveau corps gazeux dont il a déterminé la densité approchée et qu'il a considéré comme étant le pentafluorure de phosphore.

PRÉPARATION DU TRIFLUORURE DE PHOSPHORE.

Au début de ces recherches, on plaçait au fond d'un tube de verre un morceau de phosphore que l'on recouvrait de fluorure de plomb en poudre. On chauffait le mélange et il se produisait un gaz que l'on recueillait sur le mercure. Le volume gazeux ainsi obtenu diminuait rapidement en présence de l'eau, en abandonnant de la silice gélatineuse, ce qui indiquait la présence du fluorure de silicium. Le gaz restant ne s'absorbait que très lentement par l'eau et se décomposait immédiatement en présence de la potasse ou des corps oxydants, comme les solutions de bichromate ou de permanganate de potasse. De plus, comme le phosphore n'était pas absolument sec, il se dégageait en même temps un peu d'acide fluorhydrique.

Nous indiquerons les trois procédés suivants, qui nous ont fourni de bons résultats :

---

(1) FREMY, *Recherches sur les fluorures* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVII, p. 5 ; 1856).

(2) MAC IVOR, *Action du fluorure d'arsenic sur le trichlorure de phosphore* (*Chem. News*, t. XXXII, p. 232).

(3) THORPE, *Sur le pentafluorure de phosphore* (*Proceedings of the Royal Society*, t. XXV, p. 122).

1° Pour obtenir le gaz fluorure de phosphore pur, on fait réagir le fluorure de plomb sur du phosphure de cuivre bien privé d'humidité. On emploie proportions égales des deux corps et le mélange est chauffé à la température du rouge sombre.

Voici comment doit être disposée l'expérience (*fig.* 1) :

Fig. 1.

On prend un tube de laiton fermé à l'une de ses extrémités, ayant $0^m,02$ de diamètre et environ $0^m,25$ de longueur. L'ouverture de ce tube à essai en métal est adoucie à la lime et reçoit un bouchon de liège, traversé par un tube abducteur en plomb, qui conduit le gaz dans un petit appareil laveur en verre. Ce flacon laveur ne doit renfermer que quelques centimètres cubes d'eau ; il retient les traces d'acide fluorhydrique ou de pentafluorure qui peuvent se former. Le gaz se rend ensuite au moyen de tubes en verre dans un petit appareil à acide sulfurique, et enfin dans un tube à ponce sulfurique, qui doit être remplacé à chaque préparation. On recueille enfin le fluorure de phosphore sur le mercure sec.

Il est utile d'entourer la partie supérieure du tube de laiton d'un serpentin de plomb traversé par un courant d'eau froide. On empêche ainsi le liège de brûler, et l'on évite

la formation d'une petite quantité de vapeur d'eau qui décomposerait le fluorure de phosphore.

Il faut avoir soin que le tube de laiton, son bouchon et le tube de plomb soient absolument secs. Les tubes en laiton sont ceux qui nous ont donné les meilleurs résultats. Nous avions essayé de décomposer le fluorure de plomb par le phosphure de cuivre dans des tubes en fer. Ces derniers ont l'inconvénient, aussitôt qu'ils sont chauffés, de se laisser traverser par de l'hydrogène, qui, en présence du fluorure de plomb, fournit une notable quantité d'acide fluorhydrique. Nous devons même faire remarquer que, malgré tout le soin apporté à nos expériences, il s'est toujours produit une très petite quantité d'acide fluorhydrique et de pentafluorure de phosphore, qui a nécessité l'emploi du flacon laveur, dont nous avons parlé plus haut.

On ne doit jamais chauffer le mélange de fluorure de plomb et de phosphure de cuivre dans un tube de verre. Tous les composés renfermant de la silice doivent être exclus ; sans quoi, il se forme toujours de grandes quantités de fluorure de silicium.

La préparation du fluorure de plomb et celle du phosphure de cuivre exigent quelques précautions que nous allons décrire rapidement. Il est important d'obtenir ces corps bien exempts de silice et de composés oxygénés.

On prend un volume connu d'acide fluorhydrique du commerce et l'on en neutralise le quart au moyen d'une solution de potasse à l'alcool. Les deux parties sont ensuite mélangées et l'on distille au bain d'huile à 120°, dans une cornue de plomb. On recueille ainsi l'hydrate HFl, 4HO, complètement débarrassé de la silice que l'acide fluorhydrique du commerce renferme en grande quantité. Un échantillon de cet acide fluorhydrique est titré dans un vase de platine au moyen d'une solution connue de soude et d'une goutte d'orthophénol, ainsi que M. Guntz l'a pra-

tiqué dans ses recherches sur les déterminations thermochimiques des fluorures (1). L'acide fluorhydrique est alors placé dans une capsule de platine et additionné d'une quantité déterminée de céruse préparée par le procédé hollandais et ne renfermant pas de silice. Il se dégage une grande quantité d'acide carbonique, et il faut avoir soin de conserver environ $\frac{1}{10}$ d'acide fluorhydrique en excès. Une fois l'effervescence terminée, on maintient au bain-marie pendant vingt-quatre heures, puis on sèche au bain de sable, et la matière granuleuse ainsi obtenue est traitée à nouveau par un excès d'acide fluorhydrique. Après dessiccation, elle est fondue rapidement dans un creuset de platine fermé, afin de chasser l'excès d'acide fluorhydrique et de décomposer le fluorhydrate de fluorure de plomb qui peut s'être formé.

Le fluorure de plomb ne fond qu'au rouge vif; il fournit alors une masse vitreuse qui est pulvérisée finement, encore chaude, dans un mortier de fer, puis placée sous une cloche à acide sulfurique.

M. Fremy avait déjà indiqué les précautions à prendre pour obtenir le fluorure de plomb à l'état de pureté (2). Ce savant conseille de ne jamais précipiter l'acétate ou l'azotate de plomb par le fluorure de potassium, car le fluorure de plomb préparé dans ces conditions retient toujours une certaine quantité d'acide azotique ou d'acide acétique.

Le phosphure de cuivre s'obtient en chauffant le cuivre dans la vapeur de phosphore. Pour cela, on prend un ballon rempli de tournure de cuivre et l'on adapte au col un tube effilé renfermant des bâtons de phosphore placés sur des fragments de chlorure de calcium fondu (*fig.* 2). L'appareil est traversé par un courant d'azote ou d'acide

(1) Guntz, *Recherches thermiques sur les combinaisons du fluor avec les métaux* (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. III, p. 5).

(2) Fremy, *Recherches sur les fluorures* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVII, p. 24).

carbonique sec. On élève la température du ballon jusqu'à 150°, de façon à dessécher complètement l'appareil. Le cuivre est ensuite porté au rouge sombre, puis l'on chauffe légèrement le phosphore; ce dernier fond, coule

Fig. 2.

au travers du chlorure de calcium, qui le prive complètement d'humidité, arrive en présence du cuivre et fournit du phosphure de cuivre.

De nouveaux bâtons de phosphore sont placés dans l'appareil; l'expérience se continue et, après que tout le cuivre a été transformé en phosphure, on maintient le courant de gaz inerte jusqu'à ce que le ballon soit complètement refroidi.

Le phosphure de cuivre est battu dans un mortier de fer pour séparer le métal qui n'a pas été attaqué et qui est utilisé dans une préparation ultérieure. Le phosphure, placé dans un flacon sec, est conservé sous la cloche à acide sulfurique.

Ce composé renfermait :

	I.	II.
Phosphore	27,080	26,864
Cuivre	72,920	73,136

Chauffé dans un tube à essai au rouge sombre, il fournit du phosphore et laisse comme résidu un phosphure de cuivre moins riche en métalloïde.

Ainsi que nous l'avons fait remarquer plus haut, on doit prendre dans la préparation du trifluorure de phosphore poids égaux de fluorure de plomb et de phosphure de cuivre. Cependant, si l'on diminue la quantité de phosphure, on obtient encore le même gaz, mais le rendement est beaucoup moindre. En chauffant un mélange de 2^{gr} de phosphure et de 15^{gr} de fluorure de plomb, c'est-à-dire en employant un grand excès de fluorure métallique, nous avons toujours obtenu un gaz qui, purifié par l'eau et séché à l'acide sulfurique, nous a présenté les propriétés du gaz trifluorure de phosphore. Le gaz, recueilli sans être lavé à l'eau, ne renfermait qu'une faible quantité, moins de 2 pour 100, de pentafluorure de phosphore.

En résumé, dans ce mode de préparation, le phosphure de cuivre, maintenu au rouge sombre, se décompose lentement, abandonne d'une façon continue du phosphore qui réagit sur le fluorure de plomb et fournit un courant régulier de gaz trifluorure de phosphore. Après l'expérience, il reste dans le tube de laiton un mélange de phosphure de plomb et de phosphure de cuivre peu riche en phosphore.

2° On peut encore obtenir le gaz trifluorure de phosphore, en chauffant un mélange de fluorure de plomb et de phosphore rouge bien sec. On doit, dans cette préparation, éviter, comme précédemment, la présence de la silice et des silicates. Le dégagement de gaz est moins abondant et moins régulier que lorsqu'on emploie le phosphure de cuivre. La décomposition se produit en effet brusquement lorsque le phosphore rouge se transforme en phosphore ordinaire, et les vapeurs de ce dernier viennent se condenser dans les tubes, et n'agissent plus, par conséquent, sur l'excès de fluorure de plomb.

3° Après la publication d'une première Note sur le trifluorure de phosphore, aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* M. Demarçay nous indiqua une expérience qu'il avait faite anciennement. Ayant fait réagir le trifluorure d'arsenic, d'abord sur le trichlorure de phosphore et ensuite sur le pentachlorure, M. Demarçay avait obtenu deux gaz différents dont il n'avait pas poursuivi l'étude, étant occupé par d'autres recherches.

Nous avons repris cette expérience et, par l'action du trifluorure d'arsenic sur le trichlorure de phosphore, nous avons obtenu le gaz trifluorure de phosphore.

Fig. 3.

Le fluorure d'arsenic est placé dans un tube à brome et il tombe goutte à goutte dans un petit ballon de verre renfermant du trichlorure de phosphore. Il faut avoir soin, dans cette expérience, d'éviter toute trace d'humidité. Le mélange s'échauffe et il se dégage aussitôt un gaz qui traversait d'abord un long tube, maintenu à — 15°, puis qui était recueilli sur le mercure.

Ce gaz, qui contenait une petite quantité de vapeurs de chlorure de phosphore et de fluorure d'arsenic, attaquait le mercure. Pour le purifier, nous l'avons maintenu en

présence de quelques centimètres cubes d'eau, qui détruisirent aussitôt ces deux composés et n'agirent que lentement sur le trifluorure de phosphore. Le gaz a été placé ensuite dans une éprouvette renfermant de l'acide sulfurique; enfin il a été séparé de ce dernier corps et, dans ces conditions, il ne fumait plus à l'air et présentait tous les caractères du trifluorure de phosphore (*fig.* 3).

Lorsque l'on veut obtenir du gaz pur, on dispose l'expérience ainsi que l'indique la *fig.* 3, en plaçant à la suite du ballon un petit appareil laveur contenant de l'eau, puis un flacon et un tube en U à acide sulfurique pour dessécher complètement le gaz. Le trifluorure de phosphore est recueilli sur la cuve à mercure dans des flacons de verre séchés à l'étuve.

CONSTANTES PHYSIQUES.

Liquéfaction et solidification du trifluorure de phosphore. — Ces expériences sur la liquéfaction du trifluorure de phosphore ont été faites très facilement, grâce à l'ingénieux appareil de M. Cailletet.

A la température de + 24°, le gaz trifluorure de phosphore, soumis à une pression de 180^{atm}, ne s'est pas liquéfié. Mais aussitôt que l'on détend le gaz, en repassant brusquement à la pression de 50^{atm}, on voit se former des stries coulant rapidement le long du tube et formant sur le mercure une hauteur de liquide d'environ 0^{m},01. En très peu de temps, presque instantanément, le liquide repasse à l'état gazeux sans que la pression varie sensiblement.

A la température de + 3°, la marche de l'expérience est identique. Le gaz ne se liquéfie qu'au moment de la détente, seulement la hauteur du liquide est au moins triplée et le fluorure de phosphore liquide reprend un peu plus lentement l'état gazeux.

Enfin à — 10°, et sous une pression de 40^{atm}, le fluorure

de phosphore reste à l'état liquide d'une façon permanente. C'est un fluide très mobile, tout à fait incolore, n'attaquant pas le verre.

Si l'on maintient le fluorure de phosphore liquide à une température de — 20° sous une pression de 200^{atm}, puis qu'on le détende brusquement, on voit se produire un nuage opaque fournissant une neige blanche de fluorure de phosphore solide qui fond très vite en régénérant le liquide primitif.

Densité du fluorure de phosphore. — La densité du fluorure de phosphore a été déterminée au moyen de l'appareil si commode de M. Chancel. Le gaz a été préparé avec soin et parfaitement desséché. On emplissait le petit ballon de verre qui a été décrit aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. XCIV, p. 626; en utilisant la forte densité du fluorure de phosphore. L'air était lentement déplacé et l'on s'assurait, en absorbant ensuite le gaz par la potasse, que l'appareil était bien rempli de fluorure de phosphore. S'il restait une petite quantité d'air dans le ballon, on en prenait exactement le volume et l'on en tenait compte dans les calculs.

Poids du ballon plein de gaz.....	66,354
Poids du ballon plein d'air.....	65,954
Différence.....	0,400
Volume du gaz fluorure de phosphore.....	164^{cc}

$P = 772,5$, $T = 22°$.

D'après la formule $V_0 = \frac{V \times H}{(1+\alpha t)760}$, le volume du gaz fluorure de phosphore, ramené à la température de 0° et à la pression de 760^{mm}, était de 153^{cc},24.

Le poids du même volume d'air, dans les mêmes condi-

tions, étant de 0,19814, nous aurons pour densité du gaz

$$D = \frac{P}{V \times 0,001293} = \frac{0,400 + 0,198}{153,24 \times 0,001293} = 3,0188.$$

Deux autres expériences faites de la même façon nous ont fourni les chiffres 2,994 et 3,054. La moyenne de ces trois expériences étant 3,022, nous adopterons ce chiffre comme densité du trifluorure de phosphore.

Voyons maintenant quelle serait la densité théorique du trifluorure de phosphore de formule $PhFl^3$.

Le composé $PhFl^3$ devrait renfermer 1 volume de vapeur de phosphore uni à 6 volumes de fluor; le tout condensé en 4 volumes.

Si nous regardons la densité du fluor comme égale à 1,32673, la densité de vapeur de phosphore étant, d'après Deville et Troost, 4,35, nous aurons

1,32673 × 6.....	7,96038
4,35 × 1.	4,35
	12,31038

et en prenant le quart de ce total, nous obtiendrons

$$\frac{12,31038}{4} = 3,0775.$$

La densité théorique du trifluorure de phosphore serait donc 3,0775, et la densité trouvée par l'expérience 3,022.

ACTION DE LA CHALEUR.

La trifluorure de phosphore a été placé dans une cloche courbe en fer, maintenue sur la cuve à mercure. La partie courbée a été chauffée vers 500° pendant trente minutes. Les propriétés du gaz n'ont pas été modifiées par cette expérience.

Il n'en est plus de même si l'on opère en présence de

silicates. Si l'on fait passer dans une cloche courbe en verre, sur le mercure sec, un certain volume de fluorure de phosphore et qu'on porte ensuite la partie courbée au rouge sombre, le phosphore et le fluor se séparent. Le volume diminue et l'on voit assez rapidement les vapeurs de phosphore se condenser sur la partie froide en petites gouttelettes. La décomposition est complète en quarante minutes environ. Le volume a diminué d'un quart et la paroi de verre chauffée a été fortement corrodée. Le gaz restant est formé entièrement de fluorure de silicium décomposable par l'eau, avec dépôt de silice.

Ainsi, sous l'action de la chaleur, le fluorure de phosphore s'est décomposé et le fluor a formé, avec le silicium du verre, du gaz fluorure de silicium. Nous verrons plus loin que, d'après le volume de fluorure de silicium formé, il est facile de déterminer la quantité de fluor contenue dans le fluorure de phosphore.

En étudiant le résidu qui se trouve sur les parois de la cloche, on voit qu'il est formé en grande partie de phosphore ordinaire, soluble dans le sulfure de carbone, d'une certaine quantité d'acide phosphorique et d'un peu de phosphore rouge. La quantité d'oxygène abandonnée par l'acide silicique n'est pas suffisante, en effet, pour transformer la totalité du phosphore en acide phosphorique :

$$4PhFl^3 + 6SiO^2 = 3Si^2Fl^4 + 12O + 4Ph.$$

Pour soumettre le fluorure de phosphore à une température plus élevée, nous avons utilisé la chaleur produite par l'étincelle d'induction.

ACTION DE L'ÉTINCELLE D'INDUCTION SUR LE TRIFLUORURE DE PHOSPHORE.

Comme la plupart des composés binaires se dédoublent partiellement en leurs éléments sous l'action de la haute

température développée par l'étincelle de la bobine de Ruhmkorff, nous avons pensé qu'il était intéressant d'étudier cette action sur le trifluorure de phosphore.

Nous avons employé dans ces recherches le dispositif si commode décrit par M. Berthelot (1). Dans une éprouvette de verre placée sur la cuve à mercure, se trouve un certain volume de trifluorure de phosphore. Ce gaz, qui a été desséché au moment de la préparation, est laissé pendant cinq à six heures en présence d'une baguette de potasse fondue au creuset d'argent, afin d'être certain qu'il ne renferme plus trace d'humidité. Le fluorure de phosphore, comme l'acide carbonique sec, n'est pas absorbé par la potasse.

Deux tubes recourbés, remplis de mercure, donnent passage aux fils de platine qui amènent le courant. Nous nous sommes servi dans ces expériences d'une bobine actionnée par trois éléments Grenet, pouvant donner facilement, dans l'air, des étincelles de $0^{m},04$.

On avait soin de bien faire jaillir l'étincelle entre les fils de platine maintenus au milieu de l'éprouvette, de telle sorte que cette étincelle ne pût s'étaler sur une paroi de verre. Enfin le mercure, l'éprouvette et les tubes étaient desséchés avec le plus grand soin.

Lorsque l'étincelle a passé pendant une heure, on arrête l'expérience et on laisse le gaz reprendre la température du laboratoire. Le volume a sensiblement diminué et les parois de l'éprouvette sont recouvertes d'une matière jaune, qui se détache facilement lorsqu'on l'agite avec de l'eau. Examinée au microscope, cette substance se présente sous la forme d'un enduit plus ou moins épais, déposé régulièrement sur les parois de verre par la condensation lente d'une vapeur. Ce corps se dissout dans le sulfure de carbone et fournit tous les caractères du phosphore.

---

(1) BERTHELOT, *Essai de Mécanique chimique*, t. I.

Le gaz restant dans l'éprouvette après l'action de l'étincelle d'induction ne renferme pas trace de fluorure de silicium. Mis en présence de l'eau, il ne donne pas de dépôt de silice. Cependant ses propriétés sont différentes de celles du trifluorure de phosphore : il fume abondamment en présence de l'air; mis au contact d'une petite quantité d'eau, une partie est de suite absorbée (environ 6 à 7 pour 100) ; la solution renferme de l'acide phosphorique et le gaz restant possède alors toutes les propriétés du trifluorure de phosphore.

Comme le volume gazeux a diminué sous l'action de l'étincelle d'induction, toute idée d'un dédoublement en fluor et phosphore doit être écartée, puisque le trifluorure de phosphore renferme 1 volume de phosphore et 6 volumes de fluor condensés en 4 volumes. De plus, comme il n'y a pas formation de fluorure de silicium, nous estimons qu'il faut admettre qu'une partie du fluor mis en liberté se porte sur le trifluorure de phosphore en excès pour former le pentafluorure de phosphore gazeux qui a été décrit par M. Thorpe (1) :

$$\underbrace{5\,PhFl^3}_{20^{vol.}} = \underbrace{3\,PhFl^5}_{12^{vol.}} + 2\,Ph.$$

Si l'on continue l'action de l'étincelle d'induction pendant plusieurs heures, le dépôt de phosphore augmente lentement et le volume continue à diminuer. Cependant après quelques heures, il s'établit un équilibre et la décomposition semble limitée. En examinant l'éprouvette, lorsque l'appareil est démonté, on voit que sa surface intérieure n'a pas été attaquée.

Cette expérience répétée plusieurs fois nous a toujours donné les mêmes résultats. Mais si l'on ne prend pas les

(1) THORPE, *Sur les fluorures d'arsenic et de phosphore* (*Chem. News*, t. XXXII, p. 232).

plus grands soins pour éviter toute trace d'humidité, il n'en est plus de même. Lorsque l'on ne dessèche pas le gaz trifluorure de phosphore au moyen de potasse fondue et que l'on se contente de le faire passer dans un flacon à acide sulfurique et dans un petit tube en V au moment de sa préparation, puis qu'on le soumet à l'action de l'étincelle, voici ce qui se produit : Le phosphore se dépose encore sur les parois de l'éprouvette, le volume diminue, mais le gaz restant renferme une assez forte proportion de fluorure de silicium ; et la quantité de fluorure de silicium augmente lentement avec la durée de l'expérience. Après une heure, le mélange gazeux peut renfermer un cinquième de fluorure de silicium. Cela tient, sans doute, à ce que l'hydrogène de la petite quantité d'eau contenue dans le gaz fournit, avec le fluor du fluorure de phosphore, de l'acide fluorhydrique qui réagit sur le verre en produisant du fluorure de silicium et de l'eau :

$$2SiO^2 + 4HFl = Si^2Fl^4 + 4HO.$$

Cette nouvelle quantité d'eau est décomposée à son tour, et l'action se continue. Une très petite quantité de vapeur d'eau peut ainsi, sous l'action de l'étincelle, transformer une quantité relativement très grande de fluorure de phosphore en fluorure de silicium. Après l'expérience, la surface intérieure de l'éprouvette est complètement dépolie.

Si cette action de l'étincelle dure plusieurs heures, la décomposition se ralentit. Le fluorure de silicium formé n'est pas décomposé par l'étincelle, et il entrave l'expérience par sa mauvaise conductibilité.

Nous devons ajouter que ce mélange de gaz, fluorure de silicium et fluorure de phosphore, mis en présence d'une solution d'iodure de potassium, déplace l'iode et fournit avec l'amidon une intense coloration violette. Cette action peut être attribuée à une petite quantité d'o-

zone, car, lorsqu'on fait la même expérience avec le trifluorure de phosphore exactement sec, en partie décomposé par l'étincelle d'induction, on n'obtient plus aucune coloration. La réaction de l'iode sur l'amidon est tellement sensible qu'on ne doit l'employer qu'avec les plus grandes précautions. Dans des essais où il peut se produire soit une trace d'ozone, soit de l'acide phosphoreux, elle doit être absolument écartée.

ACTION DE L'EAU.

50^{cc} de gaz fluorure de phosphore ont été placés sur le mercure en présence de 10^{cc} d'eau distillée à une température voisine de 20°. L'absorption est très lente. Six heures après, il restait environ 15^{cc} non décomposés. Le liquide recueilli, qui était très acide, a présenté les réactions suivantes :

1° En présence d'une solution d'acide sulfureux, à chaud, il s'est produit un dépôt de soufre, et il s'est formé de l'acide phosphorique. L'acide sulfureux a donc été réduit.

2° Introduit dans un appareil de Marsh, ce liquide nous a fourni de l'hydrogène phosphoré caractérisé par son odeur et par la réduction rapide du nitrate d'argent.

Ces réactions indiquent nettement la présence de l'acide phosphoreux ou d'un composé fluophosphoreux ayant les mêmes propriétés réductrices. De plus, on peut démontrer que cette solution renferme de l'acide fluorhydrique par l'action qu'elle exerce sur le verre.

On sait que le trichlorure de phosphore se décompose immédiatement en présence de l'eau, en donnant de l'acide phosphoreux hydraté et de l'acide chlorhydrique

$$PhCl^3 + 6HO = PhO^3, 3HO + 3HCl.$$

En contact avec une solution de soude ou de potasse,

le trichlorure de phosphore fournit un phosphite et un chlorure alcalin.

La décomposition du trifluorure de phosphore en présence de l'eau n'est donc pas entièrement comparable à celle du trichlorure. D'abord, elle est beaucoup plus lente; de plus, le trifluorure de phosphore ne se dédouble pas en acide phosphoreux et acide fluorhydrique en présence des solutions alcalines; il fournit un composé intermédiaire, probablement un acide fluophosphoreux, ainsi qu'il ressort des expériences thermiques de M. Berthelot (1).

Nous ne pouvons mieux faire que de citer une partie des recherches que ce savant a entreprises sur ce sujet : « Des doutes se sont élevés tout d'abord, à cet égard, dans mon esprit, en comparant la chaleur dégagée avec celle que produit la réaction du chlorure phosphoreux liquide sur la potasse, soit $+ 132^{Cal},4$; même avec le bromure phosphoreux, on a $+ 130^{Cal},6$. Si la réaction était la même, on en conclurait que la décomposition du fluorure phosphoreux par l'eau dégagerait seulement $+ 30^{Cal},5$, c'est-à-dire moins de la moitié de celle du chlorure gazeux ($+ 70^{Cal},5$). D'où résulterait une chaleur de formation beaucoup plus grande pour le premier corps à partir de ses éléments. (En admettant que la formation de l'acide fluorhydrique dégage autant ou plus de chaleur que celle de l'acide chlorhydrique; ce qui est très vraisemblable.)

» En réalité, le fluorure phosphoreux ne se décompose pas simplement en fluorure et phosphite; mais il donne naissance à un acide fluophosphoreux, comparable sans doute aux acides fluosilicique et fluoborique : l'individualité du fluor se manifeste ici une fois de plus. C'est ce que j'ai vérifié, notamment par les dosages alcalimétriques, effectués au moyen des matières colorantes nouvelles, dont

(1) BERTHELOT, *Recherches thermochimiques sur le fluorure phosphoreux* (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. VI, p. 358).

M. Joly a défini si élégamment les propriétés vis-à-vis de l'acide phosphorique. »

Et plus loin :

« Quoi qu'il en soit, l'acide fluophosphoreux ainsi formé est assez stable : le sel de potasse, porté à l'ébullition pendant quelques instants en présence d'un grand excès d'alcali, ne se change pas en phosphite et fluorure. J'ai retrouvé, en effet, après l'ébullition le même degré de saturation qu'auparavant. »

Cette formation d'acide fluophosphoreux par la décomposition du trifluorure de phosphore, en présence de l'eau ou des solutions alcalines, ne doit pas être oubliée lorsque l'on veut analyser le fluorure et doser le phosphore à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Il nous est arrivé, au début de ces recherches, de faire absorber 200^{cc} de gaz par une solution de potasse, d'acidifier, puis de traiter le tout par un mélange de chlorure de magnésium et d'ammoniaque, sans obtenir le lendemain trace de cristallisation. Ce fait établit bien que la décomposition du trifluorure de phosphore par l'eau ou les solutions alcalines ne fournit pas d'acide phosphorique.

Nous avons vu plus haut que le trifluorure de phosphore était très lentement absorbé par l'eau à la température ordinaire. En présence de l'eau bouillante ou de la vapeur d'eau, la décomposition est plus rapide, mais elle n'est jamais instantanée. 20^{cc}, mis en présence d'eau bouillante, exigent encore quelques minutes pour se décomposer.

ACTION DES MÉTALLOÏDES.

Hydrogène. — Si l'on chauffe dans une cloche courbe un mélange de trifluorure de phosphore et d'hydrogène, il se forme de l'acide fluorhydrique et de l'hydrogène phosphoré :

$$PhFl^3 + 6H = PhH^3 + 3HFl.$$

L'acide fluorhydrique attaque l'éprouvette de verre, de telle sorte qu'après l'expérience il reste du fluorure de silicium absorbable par l'eau avec dépôt de silice et de l'hydrogène phosphoré. Ce dernier gaz a été caractérisé par son odeur, par la façon dont il brûle en présence de l'air et par l'action réductrice qu'il exerce sur les solutions de sulfate de cuivre et d'azotate d'argent.

Oxygène. — Le trifluorure de phosphore est un gaz incombustible en présence de l'air, mais, additionné d'oxygène sec, il détone au contact de l'étincelle électrique. C'est là une expérience assez curieuse, car l'on se souvient que, d'après Berzélius, Davy avait pensé à isoler le fluor en faisant brûler le fluorure de phosphore dans une atmosphère d'oxygène enfermée dans un vase de fluorine. Cette expérience, si elle a été faite par le grand chimiste anglais, n'a jamais été publiée, du moins nous ne l'avons trouvée nulle part.

Le trifluorure de phosphore est un gaz qui ne fume pas à l'air, qui s'absorbe très lentement par l'eau comme nous l'avons déjà vu, et qui fournit dans ce cas une combinaison d'acide fluorhydrique et d'acide phosphoreux. Dans la décomposition par l'eau du trifluorure de phosphore, on n'obtient jamais d'acide phosphorique.

Vient-on à faire un mélange de 4 volumes de fluorure de phosphore et de 2 volumes d'oxygène, puis à faire traverser le tout par une étincelle électrique, il se produit une violente détonation. Le volume diminue et l'on obtient un gaz, dont les propriétés diffèrent de celles du trifluorure de phosphore. Ce nouveau gaz fume à l'air, est absorbé instantanément par l'eau en se détruisant, et le liquide obtenu ne renferme plus trace d'un composé phosphoreux. Ce liquide ne donne pas de dépôt de soufre dans une solution chaude d'acide sulfureux; il ne réduit pas les sels d'argent. La solution fournit au contraire toutes les réactions de l'acide phosphorique.

Le nouveau gaz obtenu dans cette expérience est du fluorure de phosphore à moitié brûlé : c'est, pensons-nous, l'oxyfluorure de phosphore $PhFl^3O^2$, l'analogue de l'oxychlorure découvert par Wurtz, $PhCl^3O^2$.

Mais s'il se produit l'oxyfluorure $PhFl^3O^2$, il doit y avoir contraction du tiers du volume total des composants :

$$\underset{4^{vol}}{PhFl^3} + \underset{2^{vol}}{O^2} = \underset{4^{vol}}{PhFl^3O^2}.$$

Pour mettre ce fait en évidence, nous avons introduit dans l'eudiomètre de Bunsen un certain volume de trifluorure de phosphore desséché par de la potasse fondue. Nous y avons ajouté ensuite de l'oxygène sec, et, après lecture du nouveau volume, nous avons fait passer une étincelle dans le mélange. Il s'est produit une détonation accompagnée d'une lueur, et lorsque le gaz avait repris la température du laboratoire, nous avons constaté une diminution de volume égale à la moitié du trifluorure employé.

Cette analyse eudiométrique a été faite en se servant de mercure et d'un eudiomètre absolument sec. Ces conditions étaient bien remplies, puisque l'eudiomètre dans lequel on a fait cette analyse n'a pas été dépoli et que, par conséquent, il n'y a pas eu formation d'acide fluorhydrique.

Comme cette analyse paraît établir l'existence d'un nouveau corps gazeux, l'oxyfluorure de phosphore $PhFl^3O^2$, nous la donnons ici avec détails.

$P = 769,3\ldots$ Température de l'air et du mercure $= 17°$.

	div
Volume de $PhFl^3$.....	92
Après addition d'oxygène..	148
Après détonation.....	120

L'eudiomètre employé portait 600 divisions de millimètre. 10^{cc} représentaient 57 divisions.

A chaque lecture la division 600 se trouvait au niveau du mercure de la cuve.

Les chiffres précédents, ramenés à 0° et à 760^{mm}, nous ont fourni les nombres indiqués ci-dessous :

	cc
Volume de $PhFl^3$.....	5,1052
Après addition d'oxygène..	10,2058
Après détonation.....	7,5440

d'où oxygène disparu :

$$10,2058 - 7,5440 = 2,6618,$$

ce qui représente environ la moitié du gaz trifluorure de phosphore

$$\frac{5,1052}{2} = 2,5526.$$

Cette expérience a été variée de bien des façons. On a fait des mélanges de 20^{cc} de fluorure et de 10^{cc} d'oxygène, que l'on a placés dans une éprouvette et que l'on a fait traverser par une étincelle d'induction. La détonation est tellement violente que l'éprouvette, maintenue par un support, est parfois rejetée hors de la cuve à mercure et que le plus souvent une grande partie du gaz est perdue. La diminution du mélange gazeux a toujours été de la moitié du volume de fluorure de phosphore mis en expérience.

L'oxyfluorure ainsi obtenu est un gaz fumant beaucoup à l'air, qui est de suite absorbé par l'eau, et cette solution présente avec le molybdate d'ammoniaque la réaction de l'acide phosphorique. L'oxyfluorure de phosphore ne se liquéfie pas à 0° sous la pression ordinaire.

Dans les expériences précédentes, nous avons toujours fait agir l'étincelle d'induction sur le mélange de 1 vo-

lume de trifluorure et d'un demi-volume d'oxygène. Si l'on augmente la quantité d'oxygène, dont l'excès agit alors comme un gaz inerte, l'explosion peut ne pas se produire. C'est ainsi que dans l'eudiomètre de Bunsen, sous une pression de 200^{mm} de mercure, 1 volume de trifluorure de phosphore et 1 volume d'oxygène ne fournissent l'oxyfluorure que sous l'action d'une série d'étincelles sans détonation et sans incandescence.

Un autre fait intéressant nous a été présenté par le mélange de 1 volume de trifluorure et d'un demi-volume d'oxygène. Un semblable mélange, qui détone violemment en présence de l'étincelle d'induction, ne prend pas feu au contact de la flamme du gaz d'éclairage. La température n'est pas assez élevée pour déterminer la combinaison. En plaçant l'orifice d'une éprouvette remplie du même mélange devant la flamme du chalumeau à oxygène, la combustion se produit et la flamme descend rapidement jusqu'au fond de l'éprouvette, sans cependant produire de détonation. Ce sont des phénomènes rentrant dans l'ordre des recherches sur la combustion des mélanges gazeux, si bien étudiées par M. Berthelot.

Soufre. — Le trifluorure de phosphore, chauffé dans une cloche courbe en présence de vapeur de soufre, ne change pas de volume. A la température de 440° et même un peu au-dessus, il n'y a pas d'action. Le gaz possède après l'expérience les propriétés qu'il avait antérieurement; il ne s'est pas produit de fluorure de soufre en quantité appréciable.

Chlore. — Ainsi qu'on devait s'y attendre, le trifluorure de phosphore se combine avec facilité au chlore et au brome en fixant 2 équivalents de ces métalloïdes pour fournir des composés de forme $PhFl^3Br^2$. Aussitôt que le trifluorure de phosphore et le chlore sont en présence, la combinaison se fait avec une légère élévation de température; le produit obtenu est gazeux à la température

ordinaire. Nous avons étudié plus particulièrement le dérivé bromé.

Brome. — Pour obtenir le produit d'addition fourni par le brome et le trifluorure de phosphore, il faut éviter avec soin la présence de l'humidité. Le brome, séché d'abord au moyen d'acide sulfurique, est placé dans un petit ballon refroidi qui reçoit le gaz trifluorure de phosphore. Ce dernier, après avoir traversé les appareils à acide sulfurique dont nous avons parlé au début de ce Mémoire, abandonne toute trace d'eau sur un petit tube en U rempli de fragments de potasse.

Le gaz est entièrement absorbé et le brome ne tarde pas à se décolorer, si le fluorure de phosphore est en excès. Il reste alors dans le ballon un liquide ambré qui se transforme bientôt avec dégagement de gaz en une masse solide, formée d'un amas de cristaux jaunes ayant l'apparence de l'acide picrique.

Nous reviendrons plus tard sur cette action du brome sur le trifluorure de phosphore et nous étudierons avec détails les différents composés que l'on obtient dans ces expériences. Il nous suffit pour le moment d'indiquer que le liquide ambré, obtenu lorsque l'on sature le brome maintenu à — 20° par le trifluorure de phosphore, a une composition qui correspond à la formule $PhFl^3Br^2$.

Ce pentafluobromure de phosphore, aussitôt que la température s'élève, réagit sur lui-même et fournit du bromure de phosphore et du pentafluorure de phosphore suivant l'équation

$$5PhFl^3Br^2 = 3PhFl^5 + 2PhBr^5.$$

Le pentafluobromure, qui fume à l'air plus abondamment que le pentachlorure de phosphore, se décompose en présence de l'eau en fournissant de l'acide bromhydrique, de l'acide fluorhydrique et de l'acide phosphorique.

Iode. — Le trifluorure de phosphore se combine à l'iode

et fournit un composé solide, de couleur jaune devenant rouge par refroidissement, que l'on obtient facilement en chauffant de l'iode dans une atmosphère de ce gaz.

Phosphore. — Le phosphore, chauffé dans une cloche courbe remplie de trifluorure de phosphore, ne produit aucune réaction. Le volume ne change pas et les propriétés du gaz restent les mêmes qu'auparavant.

Arsenic. — On a chauffé au rouge sombre de l'arsenic pur, dans une cloche courbe contenant un volume mesuré de trifluorure de phosphore. L'arsenic a été volatilisé et s'est déposé sur la partie froide de la cloche, sans fournir de fluorure d'arsenic liquide. Après refroidissement, le volume avait légèrement diminué par suite de la formation d'une petite quantité de fluorure de silicium provenant de l'action du fluorure de phosphore sur le verre de la cloche. Le gaz, débarrassé de ce fluorure de silicium, présentait toutes les propriétés du fluorure de phosphore.

Cette expérience nous démontre que le trifluorure de phosphore est plus stable que le trifluorure d'arsenic. Ce dernier, d'après les lois thermochimiques énoncées par M. Berthelot, doit donc dégager moins de chaleur au moment de sa formation.

Bore. — Le trifluorure de phosphore, chauffé dans une cloche courbe en présence de bore amorphe, fournit du phosphore et du fluorure de bore. Il se forme en même temps une certaine quantité de fluorure de silicium provenant de l'attaque du verre.

Silicium. — En chauffant du silicium cristallisé, au rouge sombre, dans une cloche courbe remplie de trifluorure de phosphore, on voit le silicium perdre son brillant et du phosphore se déposer sur la partie froide. En laissant ensuite le gaz reprendre la température du laboratoire, on remarque qu'il a diminué de volume.

Si l'expérience dure une demi-heure, la décomposition

du fluorure de phosphore est complète, et il ne reste dans la cloche que du fluorure de silicium entièrement absorbable par l'eau avec dépôt de silice. Tout le phosphore s'est condensé sur les parois de la cloche courbe.

Cette décomposition, qui se produit aussi en présence d'une paroi de verre, maintenue au rouge sombre, nous a permis, comme on le verra plus loin, de doser le fluor et le phosphore contenus dans ce nouveau composé.

Le silicium amorphe fournit les mêmes résultats.

ACTION DES MÉTAUX.

Sodium. — En opérant sur la cuve à mercure comme dans les expériences précédentes, on a fait passer un petit morceau de sodium dans une cloche courbe remplie de gaz fluorure phosphoreux. Le métal alcalin, chauffé avec précaution, n'a pas tardé à fondre. Le volume du gaz diminuait alors lentement. Tout à coup, le métal est devenu incandescent et l'absorption a été très rapide. L'éprouvette s'emplit alors complètement de mercure.

Cuivre. — Le cuivre, chauffé dans les mêmes conditions dans une atmosphère de fluorure de phosphore, diminue le volume du gaz et ne tarde pas à se recouvrir d'une couche noire de phosphure de cuivre. En même temps, il se forme une notable quantité de fluorure de silicium donnant, en présence de l'eau, de la silice et de l'acide hydrofluosilicique.

Aluminium. — A la température de ramollissement du verre, l'aluminium ne semble pas réagir sur le fluorure de phosphore. Le volume du gaz varie peu. Ce fait est assez curieux, car l'on sait que, à haute température, Henri Deville a obtenu le fluorure d'aluminium avec facilité.

Mercure. — La vapeur de mercure à 350° ne paraît pas avoir d'action sur le trifluorure de phosphore.

ACTION DES CORPS OXYDANTS.

Le trifluorure de phosphore, mis en présence d'une solution d'acide chromique ou de permanganate de potasse, est immédiatement décomposé et le liquide renferme alors de l'acide phosphorique qui peut être précipité par le chlorure de magnésium et l'ammoniaque.

Action de l'acide chlorydrique gazeux. — Un mélange de gaz acide chlorhydrique et trifluorure de phosphore, chauffé dans une cloche courbe sur le mercure se décompose partiellement et fournit de l'hydrogène phosphoré, de l'acide fluorhydrique et du chlorure de phosphore.

Action du gaz ammoniac. — Le gaz ammoniac, mis en présence de trifluorure de phosphore sec, s'y combine à la température ordinaire en produisant une matière blanche laineuse, immédiatement décomposable par l'eau. De semblables composés ont été déjà obtenus par l'action du fluorure d'arsenic sur l'ammoniaque.

Action de l'alcool. — L'alcool anhydre absorbe de suite le trifluorure de phosphore. Cette absorption se produit avec élévation de température. On obtient dans ces conditions un liquide d'une odeur piquante et éthérée qui, soumis à l'ébullition, ne dégage point de gaz.

ANALYSE DU TRIFLUORURE DE PHOSPHORE.

Dosage du phosphore. — Le dosage du phosphore dans ce composé présente des difficultés qui, au début de ces recherches, nous ont arrêté pendant plusieurs mois. Nous avions commencé par faire absorber le gaz dans une solution de potasse, puis cette solution était acidifiée par l'acide azotique, maintenue plusieurs heures à l'ébullition, évaporée à sec, reprise par l'acide chlorhydrique étendu, enfin additionnée de chlorure de magnésium, d'acide ci-

trique et d'ammoniaque. Du pyrophosphate de magnésie obtenu, on déterminait la quantité de phosphore.

Ce procédé, que nous avons varié de bien des façons, ne nous a jamais fourni de bons résultats. C'est inutilement que nous avons essayé de reprendre le résidu sec, provenant de l'absorption du gaz par la potasse, par du nitrate de potasse fondu, en terminant l'analyse comme précédemment. Nous n'avons pas réussi davantage en maintenant la solution, additionnée d'alcali, à l'ébullition pendant plusieurs heures. Nous devons cependant faire remarquer que certaines analyses, dans lesquelles on laissait longtemps le liquide acide en contact avec les silicates du verre ou de la porcelaine, nous ont fourni des chiffres de phosphore correspondant à la formule $PhFl^3$. Nous donnerons comme exemple l'analyse suivante :

N° 1.

Volume gazeux ramené à 0° et 760 : 157^{cc},01.

Pyrophosphate de magnésie..... 0,859

correspondant à

Phosphore..... 0,2396

100^{cc} de gaz renfermeraient donc 0,152 de phosphore.

En prenant la densité théorique du composé $PhFl^3$ comme étant égale à 3,0775, on trouve que 100^{cc} de gaz doivent renfermer 0,143072 de phosphore. Cette analyse était assez approchée. Ce chiffre de 0,152 est un maximum qui n'a jamais été dépassé, mais, le plus souvent, on trouvait un rendement beaucoup moindre. Il était donc impossible de s'arrêter à une méthode analytique dont la marche était aussi incertaine.

Les recherches thermiques que M. Berthelot a bien voulu entreprendre sur ce sujet sont venues du reste démontrer que la décomposition du trifluorure de phosphore, en présence d'une solution alcaline, n'était pas aussi

simple que celle du trichlorure de phosphore. Ce savant estime, ainsi que nous l'avons vu plus haut, qu'il se forme tout d'abord un acide fluophosphoreux ou fluoxyphosphoreux, assez stable pour ne pas se détruire à l'ébullition. Ce fait rendrait compte de la difficulté que nous avons rencontrée dans ces analyses. Il nous est arrivé de faire absorber 200^{cc} de gaz fluorure phosphoreux par la potasse, de faire bouillir une heure avec de l'acide azotique étendu et de ne pas recueillir trace de phosphate ammoniaco-magnésien.

L'analyse se fait mieux lorsque l'on commence par décomposer le gaz au moyen d'un corps oxydant, par exemple d'une solution d'acide chromique. Nous citerons à ce propos l'analyse suivante :

N° 2.

20^{cc}, 25 de gaz sec ($P = 765^{mm}$, $T = 15°$), mesurés sur la cuve à mercure dans une éprouvette, ont été mis en présence d'une solution aqueuse d'acide chromique. Le liquide recueilli est ensuite neutralisé par la potasse pure, acidifié légèrement par l'acide azotique, puis évaporé à sec et calciné. Il se dégage des vapeurs mercurielles provenant de la décomposition d'une petite quantité de chromate de mercure. Le résidu est additionné de 10^{gr} d'azotate de potasse, chauffé au rouge pendant une heure et demie, repris par l'eau, filtré, puis traité par le chlorure de magnésium, le chlorhydrate d'ammoniaque et l'ammoniaque.

Le phosphate ammoniaco-magnésien est filtré, lavé à l'eau ammoniacale, puis calciné. Malgré de nombreux lavages, le pyrophosphate que l'on obtient est légèrement coloré en jaune. Voici les résultats de cette analyse :

$V_0 = 19^{cc}, 294.$

Poids du pyrophosphate.....	0,110
Correspondant à phosphore.....	0,0306,

ce qui, pour 100^{cc} de gaz, fournit 0,159 de phosphore.

La méthode analytique qui nous a fourni les résultats les plus concordants est celle qui consiste à transformer tout d'abord le fluor en gaz fluorure de silicium. Les acides silicique et hydrofluosilicique, qui proviennent du dédoublement de ce composé en présence de l'eau ou des solutions alcalines, n'entravent pas la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien.

Pour cela, un volume de gaz desséché au préalable par de la potasse fondue est mesuré sur la cuve à mercure, puis introduit dans une cloche courbe et chauffé au rouge sombre pendant une heure. Le trifluorure de phosphore se décompose entièrement, et il ne reste que du fluorure de silicium. Nous nous sommes assurés que la décomposition était complète, et nous verrons plus loin que du volume de fluorure de silicium formé, il est facile de déterminer la quantité de fluor contenue dans le trifluorure de phosphore. On laisse ensuite rentrer l'air avec précaution dans la cloche courbe, lorsqu'elle est bien refroidie, et l'on dissout le phosphore au moyen d'acide azotique pur. Cet acide est maintenu à une douce ébullition pendant environ trente minutes dans la cloche courbe retournée; on évapore à sec pour rendre la silice insoluble, puis l'on procède au dosage de l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Lorsque le phosphate de magnésie a été calciné, il est indispensable de le dissoudre dans l'acide azotique étendu, de filtrer et de le reprécipiter par l'ammoniaque pour éliminer l'excès de magnésie et des traces de silice. On calcine à nouveau, puis l'on pèse.

Les volumes gazeux sont ramenés à 0° et à 760^{mm} et du poids de pyrophosphate de magnésie on déduit la quantité de phosphore.

N° 3.

$V_0 = 19^{cc},30.$

Pyrophosphate de magnésie.....	0,105	
Correspondant à Ph.....	0,02929	
Phosphore pour 100cc de gaz....		0,151

N° 4.

$V_0 = 20^{cc},02.$

Pyrophosphate de magnésie.....	0,0981	
Correspondant à Ph.....	0,027379	
Phosphore de 100cc de gaz.....		0,137

N° 5.

$V_0 = 16^{cc},33.$

Pyrophosphate de magnésie.....	0,088	
Correspondant à Ph.....	0,024552	
Phosphore pour 100cc de gaz....		0,150

N° 6.

$V_0 = 23^{cc},34.$

Pyrophosphate de magnésie.....	0,126	
Correspondant à Ph.....	0,035154	
Phosphore pour 100cc de gaz.....		0,150

N° 7.

$V_0 = 24^{cc},96.$

Pyrophosphate de magnésie... ..	0,130	
Correspondant à Ph.....	0,03627	
Phosphore pour 100cc de gaz.....		0,149

N° 8.

$V_0 = 20^{cc},628.$

Pyrophosphate de magnésie..... .	0,110	
Correspondant à Ph.....	0,03609	
Phosphore pour 100cc de gaz.....		0,148

D'après la densité théorique, le trifluorure de phosphore renfermerait, pour 100^{cc} de gaz, 0^{gr},143072 de phosphore, et, d'après la densité trouvée par l'expérience, il en contiendrait 0^{gr},1404.

Le gaz qui a été employé dans les six premières analyses avait été préparé par l'action du phosphure de cuivre sur le fluorure de plomb absolument exempt de silice. On avait eu soin de faire passer ce gaz bulle à bulle dans un flacon laveur contenant de l'eau, afin de le débarrasser complètement des traces de pentafluorure qu'il pouvait renfermer. Il avait été desséché ensuite par de l'acide sulfurique, et finalement par de la potasse fondue.

Le gaz sur lequel ont porté les analyses 7 et 8 a été obtenu en faisant réagir le fluorure d'arsenic sur le trichlorure de phosphore, ainsi que nous l'avons indiqué au début de ce Mémoire.

Nous ferons remarquer que le simple dosage du phosphore dans le trifluorure n'indique pas que le gaz analysé ne renferme pas de pentafluorure.

Ce dernier composé ayant une densité plus grande que celle du trifluorure, il se trouve que, pour 100^{cc} des deux gaz, la teneur en phosphore est presque identique. 100^{cc} de gaz trifluorure contiennent 0^{gr},143 de phosphore et 100^{cc} de gaz pentafluorure en renferment 0,140. Pour que la différence devienne évidente, il conviendrait d'agir sur des poids de gaz, la densité théorique du trifluorure étant 3,077 et celle du pentafluorure 4,4043. Mais dans les échantillons analysés précédemment, on n'avait pas à redouter cette cause d'erreur, le gaz ayant traversé un petit appareil renfermant de l'eau qui détruit immédiatement le pentafluorure.

Dosage du fluor. — Nous avons pu doser le fluor en nous appuyant sur une propriété assez intéressante du trifluorure de phosphore. Si l'on fait passer dans une

cloche courbe, sur le mercure sec, un certain volume de trifluorure de phosphore, et qu'on porte ensuite la partie courbée au rouge sombre, le phosphore se sépare, ainsi que nous l'avons indiqué plus haut. Le volume diminue, et l'on voit assez rapidement les vapeurs de phosphore se condenser sur la partie froide en petites gouttelettes. La décomposition est complète en quarante minutes environ. Le volume a diminué et la paroi de verre chauffée a été fortement corrodée. Le gaz restant est formé entièrement de fluorure de silicium, décomposable par l'eau avec dépôt de silice :

$$\underbrace{4\,PhFl^3}_{16^{vol}} + 6Si = \underbrace{3\,Si^2Fl^4}_{12^{vol}} + 4Ph.$$

En étudiant le résidu qui se trouve dans la cloche, on voit qu'il est formé en grande partie de phosphore ordinaire, soluble dans le sulfure de carbone, d'une certaine quantité d'acide phosphorique et d'un peu de phosphore rouge.

Ainsi, sous l'action de la chaleur, le fluorure de phosphore s'est décomposé et le fluor a formé avec le silicium du verre du gaz fluorure de silicium. D'après le volume de fluorure de silicium, il est facile de déterminer la quantité de fluor. Si nous expérimentons sur le trifluorure, la diminution doit être d'un quart, ainsi que l'indique la formule ci-dessus. Avec le pentafluorure, au contraire, si la décomposition en était aussi régulière, le volume devrait augmenter d'un quart :

$$\underbrace{4\,PhFl^5}_{16^{vol.}} + 10\,Si = \underbrace{5\,Si^2Fl^4}_{20^{vol.}} + 4Ph.$$

Nous indiquerons les analyses suivantes, qui ont été faites en chauffant le gaz bien sec dans une cloche courbe maintenue dans un verre rempli de mercure. Les volumes étaient mesurés après et avant l'expérience dans la même

éprouvette graduée. L'analyse durait assez peu de temps pour qu'il ait été inutile de tenir compte des variations de pression, et l'on avait soin de laisser reprendre au gaz la température de la cuve à mercure, qui restait constante pendant toute la durée de l'expérience. On s'assurait ensuite, en mettant le gaz obtenu en présence de l'eau, que la transformation en fluorure de silicium était complète.

N° 9.

	cc
Gaz employé	21,5
Après expérience.....	16,0
Différence.....	5,5

Le quart du volume gazeux employé est de

$$\frac{21,5}{4} = 5,375.$$

N° 10.

	cc
Gaz employé	19,60
Après expérience.....	14,60
Différence.....	5,00

Le quart du volume gazeux employé est de

$$\frac{19,60}{4} = 4,90.$$

N° 11.

	cc
Gaz employé.....	21,70
Après expérience.....	16,20
Différence.....	5,50

Le quart du volume gazeux employé est de

$$\frac{21,70}{4} = 5,42.$$

N° 12.

	cc
Gaz employé.....	17,50
Après expérience.....	13,30
Différence.....	4,20

Le quart du volume gazeux employé est de

$$\frac{17,50}{4} = 4,375.$$

Conclusions. — En résumé, on peut obtenir un nouveau corps gazeux, le trifluorure de phosphore :

1° En chauffant au rouge sombre un mélange absolument sec de fluorure de plomb exempt de silice et de phosphure de cuivre riche en phosphore ;

2° En chauffant un mélange de fluorure de plomb et de phosphore rouge ;

3° Par l'action du trifluorure d'arsenic sur le trichlorure de phosphore.

Ce gaz, d'une odeur piquante, est insoluble dans le chloroforme, l'éther et le sulfure de carbone. Il peut être liquéfié sous une pression de 40 atmosphères à la température de — 10°. Sa densité, déterminée au moyen de l'appareilde Chancel, est de 3,022. La densité théorique du trifluorure de phosphore serait 3,0775.

Sous l'action de l'étincelle d'induction, éclatant entre des fils de platine, il se dédouble et fournit du pentafluorure de phosphore.

Le trifluorure de phosphore est un gaz incombustible en présence de l'air ; mais, additionné d'un demi-volume d'oxygène, il détone en présence de l'étincelle électrique en fournissant un nouveau gaz, l'oxyfluorure de phosphore $PhFl^3O^2$. Un semblable mélange s'enflamme au contact de la flamme du chalumeau à oxygène et brûle sans détonation. La flamme du gaz d'éclairage n'est pas assez élevée pour en déterminer l'incandescence.

Lorsque le trifluorure de phosphore est pur, il ne fume pas à l'air. En présence de l'eau, il se décompose lentement et fournit un composé fluophosphoreux, réduisant la solution chaude d'acide sulfureux et donnant de l'hydrogène phosphoré dans l'appareil de Marsh. En présence de la vapeur d'eau à 100°, la décomposition du fluorure phosphoreux est plus active. Elle exige encore cependant plusieurs minutes.

Le trifluorure de phosphore est rapidement absorbé, avec élévation de température, par une solution de potasse ou de soude. L'absorption est plus lente en présence de l'eau de baryte ou d'une solution de carbonate de potasse.

Le gaz fluorure phosphoreux se décompose immédiatement en présence des solutions d'acide chromique ou de permanganate de potasse. Il est absorbé par l'alcool absolu, avec élévation de température, sans que le liquide porté à l'ébullition puisse régénérer le gaz.

Le brome, maintenu à — 20°, se sature de trifluorure de phosphore et fournit un produit d'addition, liquide, de couleur ambrée, répondant à la formule $PhFl^3Br^2$.

En présence du bore amorphe, ou du silicium cristallisé porté au rouge sombre, il fournit du fluorure de bore ou du fluorure de silicium.

Le sodium fondu absorbe rapidement le gaz trifluorure de phosphore. L'éprouvette s'emplit de mercure. Le cuivre maintenu au rouge sombre le décompose plus lentement.

Le gaz ammoniac se combine au fluorure phosphoreux sec, à froid, en fournissant une matière laineuse, blanche, très légère, qui disparaît au contact de l'eau.

D'après l'ensemble de ses propriétés, le dosage du fluor et du phosphore, d'après sa densité, sa combinaison oxygénée et l'analyse du dérivé bromé, nous avons été conduit à regarder ce nouveau gaz comme étant le trifluorure de phosphore de formule $PhFl^3$.

ACTION DU CHLORE, DU BROME ET DE L'IODE SUR LE TRIFLUORURE DE PHOSPHORE;

PAR M. H. MOISSAN,

Professeur agrégé à l'École supérieure de Pharmacie de Paris.

Dans un Mémoire publié récemment aux *Annales de Chimie et de Physique*, nous avons indiqué les moyens de préparation et les propriétés d'un nouveau corps gazeux que nous avons regardé comme étant le trifluorure de phosphore. Bien que l'analyse, la densité et les réactions de ce fluorure nous aient semblé établir sa composition d'une façon certaine, nous avons tenu à étudier complètement l'un des dérivés formés par ce gaz avec le chlore, le brome ou l'iode, afin d'apporter une nouvelle preuve à l'appui de la formule $PhFl^3$ que nous lui avons donnée.

Le gaz trifluorure de phosphore, employé dans ces expériences, était obtenu en chauffant un mélange de fluorure de plomb et de phosphure de cuivre, ainsi que nous l'avons indiqué précédemment. On disposait à la suite du tube de laiton dans lequel la réaction se produisait un petit appareil laveur renfermant de l'eau, des tubes à ponce sulfurique, et enfin un tube en U rempli de fragments de potasse fondue au creuset d'argent, afin d'obtenir un courant gazeux absolument sec.

Lorsque l'on fait arriver dans un ballon refroidi à — 10° du trifluorure de phosphore et du chlore, ce dernier perd sa couleur et l'on obtient un corps gazeux qui ne se prêtait pas facilement à l'étude que nous en voulions faire. L'iode fournit un corps solide jaune ou rouge qui ne s'obtient qu'à 300° ou 400°, de telle sorte que le tube dans lequel se fait l'expérience est attaqué et les ré-

sultats n'ont plus la netteté désirable. Le brome fournit à — 10° un corps liquide dont nous avons étudié les réactions.

Pour obtenir le produit d'addition fourni par le brome et le trifluorure de phosphore, on sèche d'abord le brome avec soin, au moyen d'acide sulfurique, puis on le place dans un tube étiré, entouré d'un mélange réfrigérant.

Le gaz fluorure phosphoreux, amené par un tube effilé, est entièrement absorbé, et le brome ne tarde pas à se décolorer si le fluorure est en excès.

On obtient dans ces conditions un corps liquide très mobile, d'une couleur légèrement ambrée, donnant, au contact de l'air, des fumées plus abondantes que le perchlorure de phosphore.

En présence de l'eau, il se décompose avec violence, en fournissant des acides bromhydrique, fluorhydrique et phosphorique. On comprend aisément que la vapeur de ce composé agisse avec énergie sur les organes de la respiration et amène en quelques instants une irritation de la gorge et des bronches.

Si l'on refroidit ce corps liquide au-dessous de — 20°, il fournit de petits cristaux d'un jaune pâle qui ne tardent pas à reprendre l'état liquide aussitôt qu'on les sort du mélange réfrigérant.

Le tube de verre dans lequel se fait cette préparation n'est pas attaqué, tant que le composé reste à l'abri de l'humidité.

L'analyse de ce corps liquide, dans lequel on a dosé le brome à l'état de bromure d'argent et le phosphore à l'état de pyrophosphate de magnésie, nous a conduit à la formule $PhFl^3Br^2$. Nous obtenons ainsi un composé que nous pouvons considérer comme analogue à du pentafluorure de phosphore dans lequel $2^{éq}$ de fluor seraient

remplacés par du brome. Ce métalloïde pourrait donc se substituer au fluor et, bien que ce dernier corps simple ait des propriétés toutes particulières, nous voyons que la découverte du pentafluobromure $PhFl^3Br^2$ apporte un appui à la classification de Dumas, qui plaçait le fluor dans la famille naturelle formée par le chlore, le brome et l'iode.

Les dosages étaient faits de la façon suivante : un poids connu de pentafluobromure de phosphore était décomposé par l'eau. Le volume de la solution acide était exactement mesuré, et l'on en prenait une quantité déterminée pour doser le brome. On saturait d'abord d'acide sulfureux, puis on traitait par un excès d'acide azotique, et enfin par de l'azotate d'argent. Le bromure d'argent, lavé longtemps à l'eau acidulée par l'acide azotique, était ensuite séché et pesé.

Pour doser le phosphore, on abandonnait la solution dans un ballon de verre pendant une quinzaine de jours, afin que l'acide fluorhydrique ou la combinaison de cet acide avec le phosphore pût se transformer en acide fluosilicique.

L'acide phosphorique était ensuite précipité à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Ce composé, recueilli et lavé, était calciné.

Le pyrophosphate obtenu était dissous par de l'acide azotique étendu, puis reprécipité par l'ammoniaque, lavé, calciné et enfin pesé. Cette double précipitation a pour but de séparer une petite quantité de silice et de magnésie, qui se trouvent toujours entraînées dans la première opération.

Nous avons obtenu ainsi les chiffres suivants :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Brome p. 100	64,22	64,23	64,56	64,57	64,48	64,60
Phosphore..	12,20	12,27	12,56	»	»	»

La formule $PhFl^3Br^2$ exigerait théoriquement :

Brome.....	64,51
Phosphore	12,50
Fluor.....	22,99
	100,00

Quand on a obtenu ce pentafluobromure de phosphore $PhFl^3Br^2$ et qu'on lui laisse reprendre la température du laboratoire, on voit vers 15° des bulles gazeuses se dégager en abondance du liquide ; en même temps des cristaux se produisent, et si la température s'élève lentement, ces cristaux sont d'une belle couleur jaune. Après quelques heures, le liquide est entièrement remplacé par une masse de ces cristaux jaunes. Si la température s'élève plus rapidement, on obtient parfois des cristaux transparents, d'un rouge de rubis, fumant à l'air et attirant l'humidité pour tomber en déliquescence. Chaque fois que la saturation du brome par le trifluorure de phosphore n'a pas été poussée à l'excès, on obtient les cristaux rouges.

Les analyses de ces corps cristallisés nous indiquant des proportions très fortes de brome, nous avions pensé tout d'abord être en présence de composés formés par juxtaposition du brome au pentafluobromure des phosphore. Cette interprétation paraissait d'autant plus vraisemblable que le corps rouge, chauffé légèrement dans un courant de gaz inerte, nous fournissait les cristaux jaunes qui se condensaient dans la partie froide, et des vapeurs de brome qui étaient entraînées par le courant de gaz. Il n'en était rien cependant ; une étude plus approfondie nous a indiqué quelle était la véritable réaction.

Si l'on prépare le composé liquide $PhFl^3Br^2$ à — 20°, qu'on l'enferme dans un tube scellé, puis qu'on l'abandonne dans le laboratoire, les cristaux jaunes ne tardent pas à se produire. En quelques heures la transformation

est complète. Le tube est alors ouvert sous le mercure, et l'on recueille un gaz dont les propriétés sont celles du pentafluorure de phosphore, gaz d'une odeur piquante, très fumant à l'air, n'attaquant pas le verre à froid, immédiatement décomposé par l'eau, et formant, dans ce cas, un acide fluophosphorique. Le composé solide qui reste dans le tube, qu'il soit jaune ou rouge, a toujours la même composition : c'est le pentabromure de phosphore $PhBr^5$.

Les analyses de ce bromure, faites ainsi qu'il a été dit plus haut, ont fourni les chiffres suivants :

Corps jaune.

	1.	2.	3.	4.	5.
Brome pour 100...	92,54	92,56	92,87	92,82	92,69
Phosphore » ...	6,90	7,31	6,98	»	»

Corps rouge.

	1.	2.	3.
Brome pour 100.....	92,89	92,77	92,96
Phosphore »	7,06	7,28	»

Le pentabromure de phosphore de formule $PhBr^6$ doit renfermer

Brome pour 100.....	92,808
Phosphore »	7,192
	100,000

Ainsi, pour une faible élévation de température, le composé $PhFl^3Br^2$ se dédouble et fournit du pentafluorure de phosphore. Nous pouvons représenter cette transformation au moyen de l'égalité suivante :

$$5\,PhFl^3Br^2 = 3\,PhFl^5 + 2\,PhBr^5.$$

Il était indispensable de vérifier cette égalité. Pour cela, nous avons fait arriver un courant de trifluorure de phos-

phore pur et sec dans un tube de verre étiré renfermant un poids connu de brome. A la suite de ce petit appareil, se trouvait un tube à boules contenant une solution d'azotate d'argent, acidifiée par l'acide azotique, afin de retenir les vapeurs de brome qui pouvaient être entraînées. Cette quantité était déduite du poids du brome mis en expérience. Après la saturation du brome, le tube a été fermé à la lampe et pesé. De son augmentation de poids, on a déduit la composition du corps $PhFl^3Br^3$.

Nous avons trouvé, en opérant sur $3^{gr},539$ de brome, les chiffres suivants :

Brome pour 100.....	64,62
Trifluorure de phosphore..	35,90

Cette synthèse vérifie l'analyse précédente, puisque le pentafluobromure de phosphore devrait renfermer théoriquement :

Brome pour 100...	64,31
$PhFl^3$ » ...	35,49

Le tube scellé a été laissé à la température du laboratoire, et deux jours après on l'a ouvert en chauffant légèrement l'extrémité effilée à la lampe d'émailleur. Lorsque le dégagement de pentafluorure de phosphore a été terminé, le tube a été fermé et pesé de nouveau. On obtenait ainsi les poids de pentafluorure et de pentabromure formés.

La formule de la réaction donnée plus haut indiquerait 30,47 pour 100 de pentafluorure et 70,53 pour 100 de pentabromure ; nous avons trouvé 29,46 pour 100 pour le premier et 69,51 pour le second.

Ces différences de 1 pour 100 tiennent à ce que le tube a été pesé successivement plein d'air, de trifluorure et enfin de pentafluorure. Comme les corrections que nous aurions pu faire n'eussent été qu'approchées, nous avons

préféré donner les chiffres tels que nous les avons obtenus.

Voici les détails de l'expérience :

Tube vide + bouchon... ...	26,229
Tube + brome + bouchon....	29,885
Brome employé.....	3,356

Après saturation du brome par le trifluorure de phosphore :

Tube scellé + $PhFl^3Br^2$.....	24,945
Bouchon + partie du tube détachée.	6,812

Le tube a été ouvert pour laisser dégager le pentafluorure, puis fermé à nouveau à la lampe :

Tube + pentabromure de phosphore.	23,316

Enfin on a recueilli dans le tube à boules qui faisait suite à l'appareil $0^{gr},275$ de bromure d'argent correspondant à

Brome.....	0,1168

Outre les analyses qui ont été faites du composé solide restant dans le tube, nous nous sommes assuré qu'il présentait bien les propriétés du pentabromure de phosphore.

Nous devons rappeler que S. Baudrimont a démontré (1), le premier, que le pentabromure de phosphore présentait deux états isomériques, et qu'on pouvait l'obtenir en cristaux jaunes ou rouges, dont il a décrit les caractères.

Les cristaux rouges obtenus dans nos expériences deviennent jaunes par le frottement. Chauffés dans un tube

(1) Thèse de Doctorat de la Faculté des Sciences de Paris, p. 103; 1804.

scellé, ils se volatilisent sans fondre en se décomposant partiellement. Par le refroidissement, la combinaison se reproduit. Chauffés légèrement dans un courant de gaz inerte, ils abandonnent du brome et laissent un corps liquide qui est le tribromure $PhBr^3$. Toutes ces réactions se rapportent bien au composé $PhBr^5$.

En résumé, le trifluorure de phosphore se combine facilement au brome pour donner le composé $PhFl^3Br^2$, composé qui se dédouble à la température ordinaire en pentafluorure et pentabromure de phosphore.

Les deux phases de la réaction sont donc représentées par les équations

$$PhFl^3 + Br^2 = PhFl^3Br^2.$$

$$5PhFl^3Br^2 = 3PhFl^5 + 2PhBr^5.$$

SUR LES ÉTHYLBENZINES CHLORÉES

PAR M. ISTRATI.

LES ÉTHYLBENZINES POLYCHLORÉES.

ÉTHYLBENZINES DICHLORÉES.

Pour les obtenir, je suis parti de la benzine paradichlorée qui est solide à la température ordinaire, et qu'on peut obtenir facilement assez pure.

En partant de ce corps, le nombre des isomères possibles obtenus par éthylation est relativement assez restreint.

Nature du corps.	Nombre des isomères.
$C^6H^3Cl^2(C^2H^5)$.....	1
$C^6H^2Cl^2(C^2H^5)^2$.....	3
$C^6HCl^2(C^2H^5)^3$.....	1
$C^6Cl^2(C^2H^5)^4$.....	1

Ensuite, la benzine paradichlorée étant solide, on peut plus facilement en séparer les corps obtenus. La réaction a lieu très régulièrement. L'éthylène est beaucoup mieux absorbé que dans la réaction sur la benzine monochlorée. Sous une pression de $0^m,02$ à $0^m,03$ de mercure, et si les corps sont secs, l'absorption est presque complète.

Voici les proportions de liquide obtenues pour chaque groupe dans la dernière opération :

Températures d'ébullition.	Nature du corps.	Quantités obtenues.	Pour 100.
		gr	
180-212.....	Mélange	30	
212-214.....	$C^6H^3Cl^2C^2H^5$	287	40
214-244.....	Mélange	90	
244-250.....	$C^6H^2Cl^2(C^2H^5)^2$	94	13
250-268.....	Mélange	28	
268-276.....	$C^6HCl^2(C^2H^5)^3$	69	9
276-293.....	Mélange	45	
293-305.....	$C^6Cl^2(C^2H^5)^4$	61	8
205-360.....	?	15	2

Par ce Tableau, on voit que les produits supérieurs se forment en beaucoup plus grande quantité que ceux qu'on obtient avec les éthylbenzines monochlorées, remarque sur laquelle j'ai attiré l'attention dans les considérations générales faites sur ces corps.

En même temps, on voit que la proportion du produit passant à 360°, après le dernier corps théoriquement possible, est encore plus grande que celle qu'on obtient dans les mêmes conditions dans le premier groupe. Il y aurait lieu d'examiner si ces deux matières ont la même constitution. Ajoutons toutefois que la première était liquide, tandis que la seconde est solide et fond à 10°.

L'ÉTHYLBENZINE PARADICHLORÉE

$$C^6H^3Cl^2C^2H^5$$
1. 4. 2.

La benzine paradichlorée, de laquelle je suis parti, fond à 53° et bout à 173°. — Par cristallisation et rectifi-

cation, on peut facilement l'avoir pure. Ce corps, dès que l'éthylation est commencée, devient liquide dans le ballon.

Les meilleurs résultats peuvent être obtenus avec l'appareil qui a été décrit dans l'étude des éthylbenzines monochlorées, sans toutefois que l'on soit forcé d'opérer sous une pression de $0^m,10$ de mercure. Il suffit de $0^m,02$ à $0^m,03$; on peut même très bien opérer à la pression ordinaire. Voici les proportions qu'il convient le mieux d'employer :

$C^6H^4Cl^2$.....	500^{gr}
Al^2Cl^6.....	60^{gr} en deux fois.

L'éthylène nécessaire a été produit par 15 fois le même mélange que celui qui a été employé plus haut (150^{gr} alcool avec 750^{gr} acide sulfurique).

On peut encore ajouter un peu de chlorure d'aluminium et 5 à 10 doses d'éthylène, si l'on veut obtenir en plus grande quantité les produits tout à fait supérieurs.

La température du mélange est maintenue entre 125° et 150°.

Le produit résultant de la réaction est traité à chaud, par l'eau tiède, qui, en ramollissant la benzine paradichlorée, peut détruire complètement le chlorure d'aluminium. — On laisse refroidir, on décante, et on sépare l'eau avec un entonnoir à robinet.

Ici, de même que dans le cas précédent, une série de rectifications s'impose. Les premières parties sont refroidies sous un courant d'eau, pour faire plus facilement cristalliser le corps qui a servi de point de départ. Après cinq à six rectifications, on arrive à avoir des produits purs.

L'éthylbenzine paradichlorée a un point d'ébullition bien fixe, 213°,5 sous la pression ordinaire.

Voici, du reste, la marche de la distillation dans un appareil à six boules.

Températures d'ébullition.	Quantités distillées.
° °	gr
180-212.....	30
212-214.....	287
214-216.....	31
216-235.....	30

Ce corps analysé nous a donné les résultats suivants :

	gr
Matière employée.....	0,1712
Anhydride carbonique.....	0,3412
Eau.....	0,0725

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.....	54,34	54,85
Hydrogène.....	4,71	4,56

Quant au chlore, nous avons trouvé :

Matière.....	$0^{gr},4191$
Chlorure d'argent.....	$0^{gr},6779$

	Trouvé.	Calculé.
Chlore.....	40,04	40,56

Ce corps est très mobile, demeure incolore, et a une odeur assez agréable. Il est assez volatil. Sa densité liquide à 0° est égale à 1,239. — La moyenne des deux densités de vapeur prises dans la diphénylamine et l'acide benzoïque à 312° et 250° a été trouvée égale à 6,235; la théorie demandait 6,05 (1).

Ce liquide, de même que les éthylbenzines monochlorées, est facilement soluble dans l'essence de pétrole, l'éther ordinaire, le chloroforme et le sulfure de carbone.

Son insolubilité dans la benzine et l'alcool est encore plus grande que pour les corps précédents.

---

(1) Dans l'acide benzoïque, $M = 0^{gr},0284$; $t = 11°,4$; $V = 4^{cc},5$; $P = 754^{mm},8$. Dans la diphénylamine, $M = 0^{gr},0720$; $t = 14°,8$; $V = 8^{cc},3$; $P = 750^{mm},5$ à 3°,5.

Il est soluble dans trois fois son volume de benzine et dans 9 fois son volume d'alcool à 90 pour 100.

ACIDE BENZOÏQUE DIPARACHLORÉ.

$$C^6H^3Cl^2 - CO^2H$$
$$1.4. \quad 2.$$

La théorie prévoit six acides possibles, ayant la même composition. On en connaît trois. On les distingue par les lettres de l'alphabet grec, car la position du chlore dans la molécule n'est pas fixée.

J'ai profité du corps : $C^6H^3Cl^2$-C^2H^5 pour en dériver l'acide correspondant.

On connaîtrait, dès lors, dans ce dernier la position du chlore. J'ai exécuté deux oxydations ; voici celle qui m'a donné le meilleur rendement. Du reste, ce rendement n'a pas dépassé 10 pour 100 de l'hydrocarbure employé.

$C^6H^3Cl^2$-C^2H^5, bouillant de 213°-214°....	50gr
$Cr^2O^7K^2$ pulvérisé.....	200
SO^4H^2 ordinaire.....	400
H^2O.....	1000

On a fait bouillir pendant trois jours à raison de dix heures par jour. Le bichromate de potassium et l'acide sulfurique ont été ajoutés chacun en deux fois.

Si l'eau est en quantité moindre, l'oxydation se fait mieux, vu que l'hydrocarbure peut alors surnager, et présente ainsi une surface plus grande à l'oxydation.

Le produit de l'oxydation refroidi est jeté sur l'amiante. Il répand une odeur aromatique, forte, mais agréable, ressemblant à celle des acides chlorobenzoïques. On reprend la substance par l'ammoniaque à chaud, de préférence aux autres alcalis. Elle y est facilement soluble même à froid. On filtre, et on précipite par l'acide chlorhydrique.

Il faut employer de l'ammoniaque pure; celle qu'on a généralement dans les laboratoires, sentant manifestement les bases pyridiques, a l'inconvénient de colorer l'acide en jaune sale.

En tout cas, pour avoir un produit pur, il faut le reprendre deux fois par l'ammoniaque.

Il suffit de sublimer pour l'obtenir cristallisé en petites aiguilles. En faisant le dosage du chlore, j'ai trouvé :

Substance employée.....	$0^{gr},4213$
Chlorure d'argent.....	$0^{gr},6290$

	Trouvé.	Calculé.
Chlore.....	37,17	36,96

Ce corps fond totalement entre 250°-256°.

Quand il a été sublimé, il reste en surfusion jusqu'à 238°. Cet acide est assez soluble à froid dans la benzine et l'éther ordinaire. A chaud, il est soluble dans le chloroforme, difficilement dans le sulfure de carbone, et peu dans l'essence de pétrole.

Pour que l'on se rende mieux compte de la nature de cet acide, je rappellerai ce que l'on sait sur les trois acides connus.

Acides benzoïques dichlorés.	Positions supposées du chlore.	Points de fusion.	Sel		
			barytique.	potassique.	cuivrique.
α...	3.4	201°	peu soluble dans l'eau.	»	»
β...	2.3	150°,6	soluble dans l'eau et l'alcool.	»	précipité bleu.
γ...	?	126°,5-128°	Idem.	peu soluble dans l'eau.	poudre amorphe.

On voit que l'acide benzoïque diparachloré a le même point de fusion que l'acide β, découvert en 1871 par MM. Beilstein et Kuhlberg, par l'action du perchlorure d'antimoine sur l'acide métachlorobenzoïque.

M. Beilstein l'a obtenu aussi en partant de l'acide orthochlorobenzoïque, toujours par l'action du perchlorure d'antimoine ou d'un mélange de chlorate de potassium et d'acide chlorhydrique.

On l'a encore préparé, en partant de l'acide benzoïque qu'on a traité par le chlorure de chaux, ou par un mélange de chlorate de potassium et d'acide chlorhydrique.

Par leur point de fusion, par leur faible solubilité dans l'eau froide et leur bien plus grande solubilité dans l'eau bouillante, ces deux acides se rapprochent beaucoup l'un de l'autre.

L'étude de leurs sels prouve leur parfaite identité.

On connaissait les sels suivants :

Sel barytique $(C^6H^3Cl^2-CO^2)^2Ba + 3H^2O$. Aiguilles brillantes, solubles dans l'eau et dans l'alcool. J'ai constaté que le sel cristallise beaucoup mieux dans l'alcool et qu'il y est moins soluble que dans l'eau.

Sel calcique $(C^6H^3Cl^2-CO^2)^2Ca + 2H^2O$. Aiguilles soyeuses solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Sel cuivrique $(C^6H^3Cl^3-CO^2)^2Cu + H^2O$. Précipité bleu, insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

Or, j'ai constaté que le précipité est parfaitement blanc et que ce n'est que plus tard qu'il se colore en bleu.

L'alcool bouillant se colore un peu en bleu; le sel paraît soluble, mais très peu dans l'alcool.

Sel plombique $(C^6H^3Cl^2-CO^2)^2Pb + H^2O$. Fines aiguilles.

J'ai préparé en outre les sels suivants :

Sel ammoniacal, $C^6H^3Cl^2-CO^2AzH^4$. Cristallisant en fines aiguilles.

La solution doit être très concentrée pour que le sel cristallise.

Dans l'étuve à eau, une portion notable du sel se volatilise ; mais, sur l'acide sulfurique, il cristallise très bien à la longue. Les cristaux, sous la forme d'une croûte assez épaisse, ont une tendance marquée à déborder hors de la capsule. — Il faut éviter de faire concentrer et cristalliser dans le vide, car le sel se dissocie très vite, et, en le reprenant ensuite par l'eau, on voit qu'il reste une grande quan-

tité de matière insoluble, qui est de l'acide, facilement soluble dans l'ammoniaque.

Sel de potassium, $C^6H^3Cl^2\text{-}CO^2K + 2H^2O$, très soluble dans l'eau froide. Petits cristaux grenus.

Sel d'argent, $C^6H^3Cl^2\text{-}CO^2Ag$. Précipité blanc, caillebotté, insoluble dans l'eau.

Sel ferreux $(C^6H^3Cl^2\text{-}CO^2)^2Fe$. Précipité blanc, mais se colorant en jaune rougeâtre. Insoluble dans l'eau.

On voit donc que, dans la chloruration de l'acide ortho ou métabenzoïque, le chlore ne vient pas se placer dans la position 2.3, mais bien dans la position 2. 5, et que l'acide qui en résulte est le même que celui que j'ai obtenu et dans lequel le chlore occupe les positions 1.4 ou 2. 5, si l'on donne la position 1 au groupe carboxyle.

LA DIÉTHYLBENZINE PARADICHLORÉE

$$C^6H^2\underset{1,4}{Cl^2} = (C^2H^5)^2.$$

C'est le seul dérivé, dans cette classe, qui puisse avoir trois isomères. Le liquide que j'ai obtenu les contient tous trois à coup sûr. Les produits de l'oxydation pourront nous renseigner utilement sur ce point.

Dans le produit obtenu, il y a un seul point fixe bien déterminé : c'est 247°.

Voici la manière dont le liquide distille :

Températures d'ébullition.	Quantités distillées.
° °	gr
242-244.....	9
244-246.....	21
246-248.....	54
248-250.....	19
250-252.....	8

Les produits extrêmes, analysés, nous ont prouvé par leur contenance en chlore, qui varie entre 36,2 et 32,9, que le corps passe seulement entre 244°-250°.

Voici l'analyse de ce corps (fraction 246°-248°) :

	gr
Matière.....	0,3362
CO^2.....	0,7220
H^2O.....	0,1813

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.....	58,56	59,11
Hydrogène.....	5,99	5,91

Quant au dosage du chlore, nous avons pour la fraction 248°-250° :

Matière.....	0gr,1880
Chlorure d'argent...	0gr,2598

	Trouvé.	Calculé.
Chlore.....	34,18	34,97

Ce corps a la même odeur que le précédent. Sa densité à 0° a été trouvée égale à 1,179.

La densité de vapeur, prise dans le mercure à 360°, a été trouvée égale à 7,17, la théorie demandant 7,10 (1).

Très soluble dans les mêmes réactifs que le précédent, il est soluble seulement dans 4 fois son volume de benzine et dans 16 fois son volume d'alcool.

LA TRI-ÉTHYLBENZINE PARADICHLORÉE

$C^6HCl^2(C^2H^5)^3$.

Pour la formule générale $C^6A^3B^2C$, la théorie, d'ailleurs confirmée par l'expérience, fait voir qu'on doit avoir trois isomères. Mais, dans le cas présent, nous en avons seulement un seul, à cause de la position para des deux atomes de chlore.

On obtient difficilement ce corps à l'état de pureté parfaite, parce qu'il est mélangé avec son homologue inférieur. La plus grande quantité passe entre 270°-276°.

L'analyse nous a prouvé que les portions extrêmes variaient assez dans leur composition :

(1) M = 0,1169; t = 16°; V = 14cc; P = 738mm à 0°.

Voici l'analyse faite avec la fraction 273°-276° :

	gr
Matière.....	0,2682
CO^2.....	0,6065
H^2O.....	0,1705

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.....	61,67	62,33
Hydrogène.....	7,06	6,91

Pour le chlore, avec la même fraction nous avons :

Matière.....	$0^{gr},4678$
Chlorure d'argent...	$0^{gr},5737$

	Trouvé.	Calculé.
Chlore.....	30,33	30,73

Ce corps est liquide à 0°, sa densité étant alors de 1,131.

Sa densité gazeuse est de 8,77, la théorie demandant 7,99.

Elle a été prise dans la vapeur de diphénylamine à 312° (1).

Ce corps, exposé à la lumière, jaunit un peu avec le temps.

Il est soluble dans 5 fois son volume de benzine, et seulement dans 30 fois son volume d'alcool.

En dehors de la penta-éthylbenzine monochlorée, c'est le premier corps qui soit sans isomère, et dont les positions de l'éthyle et du chlore soient connues.

Ceci est d'une grande utilité pour les dérivés d'oxydation, car on ne connaît aucun dérivé chloré plus carboxylé que l'acide phtalique.

Pour le moment, je me bornerai à donner quelques rapides indications, sur deux corps secondaires que j'ai obtenus en cherchant précisément à remplacer le dernier hydrogène qui reste encore dans le noyau aromatique.

Il s'agit du dérivé nitré et du dérivé sulfoné de ce corps

(1) $C^6(Az\,O^2)^{2,}Cl^{2}_{1,4}(C^2H^5)^3$.

(1) $M = 0,0754$; $t = 14°$; $V = 7^{cc},1$; $P = 760^{mm},2$ à $2°,5$.

Pour obtenir le dérivé nitré, j'ai dissous 10^{gr} de triéthylbenzine paradichlorée dans 300^{gr} d'acide nitrique concentré. Au bout de huit heures d'ébullition tout est dissous. Après refroidissement, je traite par l'eau et je sépare un corps solide, d'une odeur caractéristique, qui est celle du dérivé mononitré de la benzine tétrachlorée 1. 3. 4. 5. Ce corps fond à 20°, il est jaunâtre et distille entre 310°-315°, mais en se décomposant partiellement.

(2) $C^6(SO^3H)_{2,}Cl^2_{1,4.}(C^2H^3)^3$.

Le dérivé sulfoné s'obtient très vite, mais le rendement est très faible, une partie de la substance étant carbonisée par l'acide sulfurique à chaud.

Pour l'obtenir, j'ai fait bouillir pendant vingt minutes, dans un appareil à reflux, 15^{gr} de substance avec 6^{gr} d'acide sulfurique concentré. Le mélange réagit immédiatement, la réaction commençant à froid, et devient ensuite noirâtre. Le tout a été traité par l'eau et par le carbonate de baryum et ensuite filtré à chaud.

La solution concentrée laisse déposer de magnifiques petits cristaux de sel barytique.

LA TÉTRA-ÉTHYLBENZINE PARADICHLORÉE

$C^6Cl^2_{1,4.}(C^2H^5)^4$.

Ce corps, huileux, un peu jaunâtre, passe à un point bien fixe, 296°.

Voici la manière dont il a distillé :

Températures d'ébullition.	Quantités distillées.
290°-293°	4^{gr}
293-296	41
296-299	9

Quoique liquide à 0°, il est très peu mobile, presque

visqueux, et graisse le papier. Sa densité à 0° est égale à 1,129.

La densité de la vapeur, prise dans le mercure, a été égale à 9,26, la théorie demandant 8,96 (1).

Il est, comme les autres, facilement soluble dans les mêmes réactifs, mais il est peu soluble dans la benzine (6 fois son volume), et très peu soluble dans l'alcool (46 fois son volume).

La fraction 296°-299° nous a donné :

	gr
Matière	0,2345
H^2O	0,1640
CO^2	0,5685

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	64,42	64,86
Hydrogène	7,75	7,72

Pour le dosage du chlore, nous avons :

Matière	$0^{gr},3656$
Chlorure d'argent	$0^{gr},4164$

	Trouvé.	Calculé.
Chlore	28,17	27,41

Ce dosage a été fait avec la petite quantité de substance passant entre 299°-305°, qui est probablement mélangée au produit supérieur. Ce produit supérieur est plus chloré que les dérivés étudiés, de même que dans la classe des corps précédents. Il a encore le caractère, rare pour ces composés, d'être solide jusqu'à 15°. J'ai obtenu une trop faible quantité de ce produit pour pouvoir l'étudier.

Je pense que sa constitution doit être identique à celle que nous avons vue pour le corps de la classe précédente.

(1) $M = 0,2751$; $t = 21°,5$; $V = 25^{cc},8$; $P = 747^{mm}$.

CARACTÈRES PHYSIQUES DES ÉTHYLBENZINES PARADICHLORÉES.

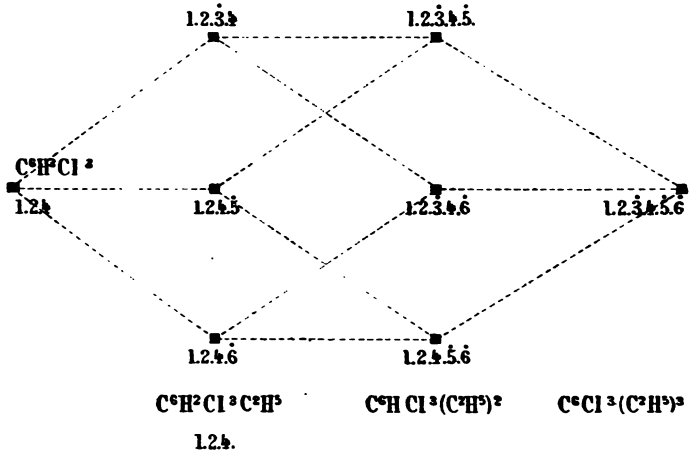
Nature du corps.	Points d'ébullition.	Etat physique du corps à — 7°.	Densité à 0°.	Densité de la vapeur.	Solubilité de 1ᵉᶜ de substance à + 13° dans les volumes suivants (en centimètres cubes) de : Éther ordinaire. Ess. de pétrole. Chloroforme. Sulf. de carbone.	Benzine cristallisable.	Alcool à 90°.
1. $C^6H^3Cl^2$-C^2H^5.....	213-5°	liquide	1,239	6,23	1	3	8,5-9
2. $C^6H^2Cl^2(C^2H^5)^2$....	244-250	»	1,179	7,17	1	3,5-4	16
3. $C^6HCl^2(C^2H^5)^3$.....	268-276	»	1,131	8,77	1	5	30
4. $C^6Cl^2(C^2H^5)^4$.....	293-299	»	1,129	9,26	1	6	46

LES ÉTHYLBENZINES TRICHLORÉES.

Pour obtenir les éthylbenzines trichlorées, je suis parti de la benzine trichlorée 1.2.4, la seule parmi les trois isomères possibles qu'on puisse obtenir aisément.

Ce corps passe à 210°. C'est le même appareil précé-

Fig. 2.



demment employé qui m'a servi. Mais je n'ai pas eu besoin d'opérer sous une pression de quelques centimètres de mercure. Le dernier tube plongeait seulement de $0^{m},01$ sous l'eau, et cela pour permettre de surveiller la marche de l'opération.

Dans ces conditions, on peut avoir les corps suivants :

Nature du corps.	Nombre des isomères.
$C^6H^2Cl^3C^2H^5$.....	3
$C^6HCl^3(C^2H^5)^2$.....	3
$C^6Cl^3(C^2H^5)^3$.....	1

Or, pour voir la manière dont ils peuvent se former, de nour pouvoir, dans leurs dérivés par oxyda-

tion, indiquer la position des atomes de chlore, on n'a qu'à se reporter au Tableau ci-joint.

En même temps, je donne ici les quantités de ces corps que j'ai obtenues dans la dernière réaction.

On est immédiatement frappé de voir la grande quantité des dérivés supérieurs, qui sont ici beaucoup plus abondants que dans les deux premières séries de corps étudiés.

Températures d'ébullition.	Nature du corps.	Quantités obtenues.	Pour 100.
		gr	
215°-243°.....	Mélange	51	
243-252.....	$C^6H^2Cl^3C^2H^5$	124	35
252-268.....	Mélange	20	
268-273.....	$C^6HCl^3(C^2H^5)^2$	43	12
273-290.....	Mélange	31	
290-300.....	$C^6Cl^3(C^2H^5)^3$	70	20
300-330.....	?	10	2,8

On voit ici encore que la quantité qui passe au-dessus de 300° est de beaucoup supérieure à celle que j'ai trouvée dans les mêmes conditions, dans l'étude des éthylbenzines dichlorées, et surtout monochlorées.

L'ÉTHYLBENZINE TRICHLORÉE.

Dès la première réaction, j'ai pu voir la facilité avec laquelle l'éthylène est absorbé. Elle est complète avec une pression de $0^m,04$ à $0^m,05$ de mercure, et dans ce cas il ne se dégage rien. La bonne qualité de chlorure d'aluminium, et surtout son état de siccité, de même que la siccité du liquide employé se voient facilement, surtout dans cette réaction, l'absorption étant alors complète.

Voici les proportions qui m'ont le mieux réussi :

$C^6H^2Cl^3$.....	400^{gr}
Al^2Cl^6.....	2×50^{gr}

Éthylène produit par 10 fois 150^{gr} alcool + 750^{gr} SO^4H^2.

L'opération dure dix jours. La seconde portion de chlorure d'aluminium est ajoutée le cinquième jour. On chauffe au bain d'huile de 150° à 200°.

On traite ensuite par l'eau, on décante avec un entonnoir à robinet. On distille une première fois dans un simple ballon Wurtz, et les produits sont gardés quelque temps, puis distillés sur du carbonate de potassium sec, et ensuite séchés sur du chlorure de calcium.

Puis on distille à plusieurs reprises avec une colonne à six boules, haute de 0^m,20. On sépare d'abord de 10° en 10°, ensuite de 5° en 5°. On cherche ensuite à rectifier les produits intermédiaires entre les points d'ébullition connus, et finalement on rectifie encore ces fractions de degré en degré. Les portions supérieures passant après 270° sont mieux rectifiées avec un simple ballon, la colonne ouatée s'y prêtant difficilement.

Le mélange de ces trois isomères, passant entre 243°-252°, se partage comme il suit :

243°-246°	31^{gr}
246°-249°	61
249°-252°	32

Or, il y a un point d'ébullition fixe bien marqué, que j'ai trouvé dans toutes mes distillations : c'est 244°.

En dehors de celui-là, on remarque le point 249°.

Peut-être, en disposant d'une plus grande quantité de liquide, pourrai-je séparer deux de ces isomères.

Par l'oxydation, comme on connaît déjà trois des six acides possibles et que je pars d'un corps chloré bien défini, j'espère pouvoir me rendre compte de la nature de ce liquide.

L'éthylbenzine trichlorée est un corps mobile, d'une odeur aromatique, non désagréable, d'une densité à 0°

égale à 1,389. La densité de vapeur a été prise dans la diphénylamine à 312°.

La moyenne des deux densités nous donne 7, 24, presque le nombre théorique, qui est 7, 25 (1).

Toutes ces indications, de même que l'analyse suivante, sont relatives à une fraction passant juste à 244°.

	gr
Matière.....	0,5478
Acide carbonique.....	0,9195
Eau.....	0,1770

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.....	45,78	45,82
Hydrogène.....	3,59	3,34

Pour le dosage du chlore, nous avons :

Matière.....	0gr,5833
AgCl.....	1gr,2105

	Trouvé.	Calculé.
Chlore.....	51,33	50,83

Ce corps est assez volatil, mais graisse le papier.

Il est très soluble dans l'essence de pétrole, dans l'éther ordinaire, dans le sulfure de carbone et le chloroforme.

Il est soluble dans 3 $\frac{1}{2}$ fois son volume de benzine, et seulement dans 17 fois son volume d'alcool à 90 pour 100.

LA DI-ÉTHYLBENZINE TRICHLORÉE.

Ici, il peut exister trois isomères. Ce liquide s'obtient relativement bien plus facilement que les autres di-éthylbenzines chlorées. Il paraît constitué au moins par deux isomères. Voici comment il distille :

---

(1) α. M = 0,0702; t = 24°; V = 9cc; P = 765mm à 21°. Premières bulles = 1cc,5.

(2) β. M = 0,0890; t = 20°; V = 10cc; P = 764mm,4 à 20°.

Températures d'ébullition.	Quantités de liquides distillés.
° °	gr
268-271	23
271-273	20
273-276	3

Le point fixe le mieux observé est 269°.

L'analyse élémentaire donne pour la fraction 271°-273° :

	gr
Matière	0,2715
Eau	0,1202
Anhydride carbonique	0,5060

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	50,82	50,52
Hydrogène	4,91	4,63

Pour le chlore, nous avons :

Matière	$0^{gr},4566$
AgCl	$0^{gr},8270$

	Trouvé.	Calculé.
Chlore	44,80	44,48

Ce liquide graisse beaucoup, et d'une manière plus persistante, le papier. Sa densité est de 1,305 à 0°. La densité de vapeur, prise dans la vapeur de diphénylamine, a été trouvée égale à 8,372, tandis que la théorie demande 8,223 (1).

Ce corps a une odeur agréable, il jaunit avec le temps. La portion 268°-271° se dissout facilement dans l'essence de pétrole, le sulfure de carbone, l'éther ordinaire et le chloroforme.

Il est soluble dans 5 fois son volume de benzine, et dans 26 fois son volume d'alcool à 90 pour 100.

---

(1) $M = 0,1114$; $t = 13,8$; $V = 11^{cc},1$; $P = 749^{mm},1$ à 9°.

LA TRI-ÉTHYLBENZINE TRICHLORÉE

$$C^6Cl^3(C^2H^5)^3$$
$$1,2,4.$$

Dans les conditions où nous nous sommes placé, il n'y avait de possible qu'un seul isomère. J'ai obtenu 70^{gr} de cette substance, dont

50^{gr} entre 290°-295°,
20^{gr} » 295°-300°.

Le point fixe observé est 291°. Les analyses faites avec la première fraction prouvent que la substance est pure.

Analyse élémentaire :

	^{gr}
Matière	0,4167
CO^2	0,8425
H^2O	0,2292

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	54,83	54,27
Hydrogène	6,15	5,65

Pour le dosage du chlore :

Matière	0^{gr},2100
AgCl	0^{gr},3390

	Trouvé.	Calculé.
Chlore	39,93	40,11

Quant à la seconde fraction, elle paraît mélangée un peu au produit supérieur.

Voici, par exemple, le dosage du chlore :

	I.	II.
Matière	0^{gr},6058	0^{gr},5768
Chlorure d'argent	0^{gr},9523	0^{gr},9134

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Chlore	38,90	39,13	40,11

Cette diminution du chlore me fait penser que la substance qui passe au-dessus de 300° est moins chlorée, contrairement à ce que nous avons vu dans les derniers corps du premier et du second groupe. Ce corps est huileux, il tache d'une manière persistante les corps poreux.

Sa densité prise à 0° a été trouvée égale à 1,240. La densité de vapeur, prise à 360° dans la vapeur de mercure, a été trouvée égale à 8,42, la théorie exigeant 9,19 (1).

Il partage avec tous ces hydrocarbures chlorés une grande solubilité à froid dans le chloroforme, l'éther ordinaire, le sulfure de carbone et l'essence de pétrole.

L'insolubilité dans la benzine et l'alcool augmente encore. La fraction 295°-300° a été trouvée soluble dans 5 fois son volume de benzine et dans 41 fois son volume d'alcool.

---

(1) $M = 0,1013$; $t = 13°$; $V = 9^{cc},9$; $P = 760^{mm}$ à 2°.

CARACTÈRES PHYSIQUES DES ÉTHYLBENZINES TRICHLORÉES 1, 2, 4.

Nature du corps.	Points d'ébullition.	État physique du corps à — 7°.	Densité à 0°.	Densité de la vapeur.	Solubilité de 1cc de substance à + 13° dans les volumes suivants (en centimètres cubes) de : Éther ordinaire. Ess. de pétrole. Chloroforme. Sulf. de carbone.	Benzine cristallisable	Alcool à 90°.
1. $C^6H^2Cl^3$-C^2H^5.....	243°-252°	liquide	1,389	7,24	1	3,5	17 (1)
2. $C^6HCl^3(C^2H^5)^2$.....	268-273	»	1,305	8,37	1	4,5	25-26
3. $C^6Cl^3(C^2H^5)^3$.....	295-300	»	1,240	8,42	1	5	41

(1) Pour ce corps la solubilité a été déterminée à + 15°.

LES ÉTHYLBENZINES TÉTRACHLORÉES.

Ayant obtenu deux des trois benzines tétrachlorées possibles, je les ai employées pour préparer les dérivés éthylés.

La première que j'ai utilisée est celle qui fond à 139° et bout à 243°-246°. Le chlore y occupe les positions 1, 2, 4, 5.

Celle que j'ai employée ensuite est celle qui fond à 35° et qui bout à 243°. Le chlore y occupe les positions 1, 3, 4, 5.

D'après ce que nous avons vu jusqu'à présent, la facilité avec laquelle l'éthylène s'assimile la molécule est en raison directe de la quantité de chlore qu'elle contient.

Or, cette observation, justifiée par ce qu'on vient d'observer dans les trois variétés d'éthylbenzines chlorées, paraît ne plus être justifiée pour les benzines tétrachlorées et même pour la benzine pentachlorée. La cause de cet écart consiste dans le fait suivant. J'ai fait remarquer dès le commencement qu'en dehors de l'influence du chlore contenu dans la molécule, il y a un autre facteur très important dans cette synthèse : je veux parler de la température à laquelle on opère. L'éthylation se produit en raison directe de la chaleur fournie.

Or, ces deux benzines tétrachlorées que j'ai préparées, et surtout celle qui fond à 139°, sont très volatiles. La volatilité n'a pas seulement le grand désavantage de soustraire à la réaction, qui dure assez longtemps, une bonne partie de l'un des corps réagissants, mais en même temps ces vapeurs entraînées par l'éthylène vont boucher les tubes, et l'on risque au moins d'être forcé d'arrêter l'opération.

On est donc obligé d'opérer à des températures relativement très basses, car, au lieu de se rapprocher du point d'ébullition de ces corps, à cause de cette facile

sublimation, on doit maintenir la température dans le voisinage du point de fusion. En ce qui concerne la réaction avec la benzine tétrachlorée 1, 2, 4, 5, qui fond seulement à 139° et qui est beaucoup plus volatile, les difficultés sont encore plus grandes.

Je ne décrirai dans la suite que les corps obtenus avec la benzine tétrachlorée 1, 3, 4, 5, que j'ai pu isoler plus facilement. Je tiens seulement à indiquer que les deux dérivés éthylés de la benzine tétrachlorée 1, 2, 4, 5 sont solides à la température ordinaire.

ÉTHYLBENZINE TÉTRACHLORÉE 1, 3, 4, 5.

On l'obtient beaucoup plus facilement que son homologue. J'ai employé pour cela les proportions suivantes :

$C^6H^2Cl^4$.....	300^{gr}
Al^2Cl^6.....	30^{gr}

Éthylène produit par le mélange cité pour les autres réactions, répété seize fois. La masse, qui est solide à la température ordinaire, devient liquide, mais ensuite, si la réaction se prolonge, elle redevient assez consistante. Cela tient au dérivé mono-éthylé, qui est liquide, et au dérivé di-éthylé qui se forme en dernier lieu, et qui est solide.

Après traitement comme dans les autres réactions et après six fractionnements dans un ballon Wurtz, j'ai obtenu la séparation de ces deux corps.

Cette séparation, du reste, surtout avec de petites quantités de matière, est difficile et les corps isolés ne sont pas tout à fait purs.

ÉTHYLBENZINE TÉTRACHLORÉE 1, 3, 4, 5.

Ce corps est liquide même à —7°, et il passe entre 270°-275°.

Il est un peu coloré en jaune, sa densité à 0° est égale à 1,543. La densité de vapeur, prise à 360° dans le

mercure, a été trouvée égale à 7,99, la théorie demandant 8,47 (¹).

Il est soluble dans $5\frac{1}{2}$ fois son volume de benzine et dans 16 fois son volume d'alcool. L'analyse nous a donné :

	gr
Matière.....	0,2447
Eau.....	0,0480
CO^2.....	0,3428

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.....	38,26	39,34
Hydrogène.....	2,17	2,45

Pour le chlore, nous avons :

Matière.....	$0^{gr},3546$
Chlorure d'argent.....	$0^{gr},8362$

	Trouvé.	Calculé.
Chlore.....	58,33	58,19

Comme on peut l'observer par ces analyses, le corps n'était pas assez pur, surtout parce qu'il tenait en dissolution le corps de départ. La petite quantité obtenue m'a empêché de mieux le purifier.

L'ÉTHYLBENZINE TÉTRACHLORÉE, MONONITRÉE

$$C^6Cl^4(AzO^2)-C^2H^5$$
[1. 3. 4. 5. 2. 6].

J'ai déjà dit que, pour décider à laquelle des trois benzines tétrachlorées j'avais affaire, il a fallu préparer le dérivé mononitré. Le corps que j'ai obtenu fondait entre 28°-30°, mais restait en surfusion jusqu'à 21°.

Avec ce dérivé nitré, j'ai voulu obtenir le dérivé monoéthylé. Je n'ai pas agi seulement dans le simple but d'obtenir ce corps éthylé. Il s'agissait en même temps de savoir si réellement, en présence du chlorure d'alumi-

(¹) M = 0,0954; t = 11°,5; V = 10^{cc}; P = 755^{mm},5 à 0°.

nium, on pouvait agir sur des corps contenant le groupe AzO^2.

Or, la réaction se passe le mieux possible. L'éthylène s'absorbe très bien, et toutes les opérations suivantes se font régulièrement. Voici les quantités employées :

$C^6HCl^4(AzO^2)$.....	60gr
Al^2Cl^6.....	15gr

éthylène produit par dix fois le mélange précédent. J'ai opéré sous une pression de $0^m,10$ d'eau.

Après plusieurs distillations, dans un simple ballon, j'ai recueilli la plus grande quantité de substance passant entre 280°-290°. Ce corps est d'aspect gélatineux, quoique solide à la température ordinaire. Il fond à 24°-25°. Il est très soluble dans l'éther ordinaire et le chloroforme.

Je ne donne pas d'analyse élémentaire. J'y suis forcé par les raisons suivantes :

Après quelques éthylations, croyant que la réaction était complète, j'ai rectifié le corps et j'ai fait l'analyse.

Elle m'a prouvé que le corps contenait encore une bonne partie de la substance dont je partais. Voulant le transformer totalement en dérivé éthylé, je l'ai soumis de nouveau à l'éthylation. Or, après lui avoir fait subir dix fois cette opération, j'ai eu comme résultat une partie passant entre 280°-290°, et une autre partie passant au-dessus. La première partie est le corps que nous étudions. Mais l'analyse ne m'a donné encore que des chiffres éloignés de la théorie. Le dosage du chlore surtout m'a donné une teneur beaucoup trop grande.

La fraction passant entre 290°-300°, au lieu d'être jaune et gélatineuse, est blanche et cristallisée. Ce n'est autre chose que la di-éthylbenzine tétrachlorée.

Que faut-il en penser? On peut admettre que, sous l'influence du chlorure d'aluminium, l'éthylène remplace le groupe AzO^2 dans la molécule. Le fait est nouveau et

digne d'être étudié de plus près pour en expliquer le mécanisme.

LA DI-ÉTHYLBENZINE TÉTRACHLORÉE 1, 3, 4, 5

$C^6Cl^4(C^2H^5)^2$.

Ce corps est solide. Il se forme en quantité double du dérivé précédent. On peut l'avoir plus facilement pur que son homologue inférieur, en le faisant cristalliser dans un mélange chaud d'alcool et de benzine.

Cette dissolution le laisse déposer en très belles touffes de cristaux prismatiques.

Il fond à 45° et paraît avoir comme point d'ébullition 290°.

Sa densité à 15° est égale à 1,431.

La densité de vapeur, prise dans la vapeur de mercure, a été trouvée égale à 8,44, la théorie demandant 9,07 (1).

Très soluble dans les mêmes réactifs que le précédent, il se dissout à froid dans 7 fois son volume de benzine et seulement dans 40 fois son volume d'alcool.

L'analyse élémentaire nous a donné :

	gr
Matière.....	0,4803
Eau.....	0,1533
Anhydride carbonique..	0,7705

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.....	43,75	44,11
Hydrogène.....	3,35	3,64

Le chlore nous a donné :

Matière.....	0gr,3063
Chlorure d'argent.....	0gr,6952

	Trouvé.	Calculé.
Chlore.....	53,17	52,20

(1) M = 0,1444; t = 12°,5; V = 14cc,1; P = 755mm,5 à 0°.

CARACTÈRES PHYSIQUES DES ÉTHYLBENZINES TÉTRACHLORÉES 1, 3, 4, 5.

Nature du corps.	Points d'ébullition.	État physique du corps à −7°.	Densité du corps à 0°.	Densité de la vapeur.	Solubilité de 1cc de substance à + 15° dans les volumes suivants (en centimètres cubes) de : Ess. de pétrole. Sulf. de carbone. Éther ordinaire. Chloroforme.	Benzine cristallisable.	Alcool à 90°.
1. C^6HCl^4-C^2H^5.....	270°-275°	liquide	1,543	7,99	1	0,5-6	16
2. $C^6Cl^4(C^2H^5)^2$.....	285°-290°	sol. fond à 45°	1,431	8,44	1	6,5-7	40

L'ÉTHYLBENZINE PENTACHLORÉE

$C^6Cl^5C^2H^5$.

En soumettant la benzine pentachlorée, en présence de l'éthylène, à l'influence du chlorure d'aluminium, j'ai obtenu l'éthylbenzine pentachlorée.

La réaction est assez difficile et le rendement est minime, pour les même raisons que celles que nous avons signalées à propos des éthylbenzines tétrachlorées.

Dans une première réaction, pour laquelle j'avais pris 360^{gr} de substance, et dans laquelle j'avais utilisé l'éthylène produit par 17 fois le mélange indiqué, je n'ai pas même obtenu 1^{gr} de substance pure. La réaction a même été interrompue plusieurs fois, et j'ai été forcé de changer de récipient, tubes, etc., à cause de la sublimation si facile de cette benzine pentachlorée.

Pour obtenir un meilleur rendement, j'ai eu recours à l'acide chlorhydrique gazeux.

Dès son introduction, le gaz acide chlorhydrique facilita considérablement la fixation de l'éthylène.

Il suffit même ensuite de faire barbotter l'éthylène dans l'acide chlorhydrique concentré, que j'avais mis dans un flacon placé entre les flacons laveurs à potasse et ceux à acide sulfurique.

De cette manière, l'opération a été beaucoup plus rapide, et avec moins d'éthylène j'ai obtenu un rendement satisfaisant.

Voici, du reste, les quantités employées :

C^6HCl^5.....	350^{gr}
Al^2Cl^6.....	40^{gr}

Éthylène produit par dix fois le mélange cité.

La température du bain d'huile, dans la dernière partie de l'éthylation, était de 150°.

Après le traitement indiqué et après cinq rectifications,

dans un ballon Wurtz, j'ai obtenu 15^{gr} de substance parfaitement pure.

Elle a été recueillie entre 295°-300°.

Elle tarde à se solidifier, ensuite elle prend une coloration jaune clair ambré, et elle a à ce moment un aspect résineux. Mais, après vingt-quatre heures, elle devient d'une couleur blanc laiteux, et la masse est tout à fait cristallisée.

Ce corps analysé nous a donné :

	gr
Matière.....	0,2894
Anhydride carbonique....	0,3667
H^2O.....	0,0460

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.....	34,55	34,47
Hydrogène.....	1,76	1,79

Pour le chlore, nous avons eu :

Matière.....	0^{gr},5580
Chlorure d'argent.....	1^{gr},4553

	Trouvé.	Calculé.
Chlore.....	64,51	63,73

Le corps fond à 85° et présente un point d'ébullition qui m'a paru très proche de 300°.

La densité à 19° a été trouvée égale à 1,7205.

La densité de la vapeur, moyenne de deux déterminations, prises dans la vapeur de mercure, a été trouvée égale à 9,57, la théorie demandant 9,29 (1).

Ce corps cristallise très bien par refroidissement, dans un mélange chaud d'alcool et de benzine. Il est très soluble à froid dans l'éther ordinaire, le chloroforme, l'essence de pétrole et le sulfure de carbone.

---

(1) Première détermination. M = 0,1992; t = 19°; V = 16^{cc}; P = 756^{mm} à 0°; D = 10,58.

Deuxième détermination. M = 0,0882; t = 13°; V = 8^{cc},6; P = 755^{mm},5 à 0°; D = 8,56.

Cette diminution du chlore me fait penser que la substance qui passe au-dessus de 300° est moins chlorée, contrairement à ce que nous avons vu dans les derniers corps du premier et du second groupe. Ce corps est huileux, il tache d'une manière persistante les corps poreux.

Sa densité prise à 0° a été trouvée égale à 1,240. La densité de vapeur, prise à 360° dans la vapeur de mercure, a été trouvée égale à 8,42, la théorie exigeant 9,19 (1).

Il partage avec tous ces hydrocarbures chlorés une grande solubilité à froid dans le chloroforme, l'éther ordinaire, le sulfure de carbone et l'essence de pétrole.

L'insolubilité dans la benzine et l'alcool augmente encore. La fraction 295°-300° a été trouvée soluble dans 5 fois son volume de benzine et dans 41 fois son volume d'alcool.

---

(1) $M = 0,1013$; $t = 13°$; $V = 9^{cc},9$; $P = 760^{mm}$ à 2°.

CARACTÈRES PHYSIQUES DES ÉTHYLBENZINES TRICHLORÉES 1, 2, 4.

Nature du corps.	Points d'ébullition.	État physique du corps à — 7°.	Densité à 0°.	Densité de la vapeur.	Solubilité de 1cc de substance à + 13° dans les volumes suivants (en centimètres cubes) de : Éther ordinaire. Ess. de pétrole. Chloroforme. Sulf. de carbone.	Benzine cristallisable	Alcool à 90°.
1. $C^6H^2Cl^3$-C^2H^5.....	243°-252°	liquide	1,389	7,24	1	3,5	17 (1)
2. $C^6HCl^3(C^2H^5)^2$.....	268-273	»	1,305	8,37	1	4,5	25-26
3. $C^6Cl^3(C^2H^5)^3$.....	295-300	»	1,240	8,42	1	5	41

(1) Pour ce corps la solubilité a été déterminée à + 15°.

SUR LA NEUTRALITÉ CHIMIQUE DES SELS ET SUR L'EMPLOI DES MATIÈRES COLORANTES DANS LE DOSAGE DES ACIDES;

PAR M. BERTHELOT.

I. — De la neutralité des sels dissous.

La neutralité chimique des sels est définie par le rapport équivalent entre l'acide et la base, qui se combinent exactement. Dans les analyses, il est souvent commode de la constater au moyen d'une matière colorante susceptible de prendre des teintes différentes en présence du sel neutre et en présence de l'acide ou de la base libre. Jusqu'à ces dernières années, le tournesol était presque seul employé pour cette destination.

Il accuse surtout la neutralisation des alcalis fixes par les acides forts; tandis que les sels formés par les autres bases, ou par les autres acides, sont partiellement décomposés par l'eau, avec mise en liberté d'une certaine dose d'acide et de base, qui empêchent la neutralisation parfaite et le virage précis de la matière colorante. J'ai établi que cette décomposition distingue et définit les acides forts et les acides faibles, les bases fortes et les bases faibles, en 1873, par mes expériences thermiques sur les doubles décompositions salines (1). La réaction des acides sur la teinture de tournesol exprime, en définitive, le déplacement d'un acide très faible, coloré en rouge, lequel a lieu en totalité *et sans partage appréciable*, lorsque le sel qui prend naissance n'est pas décomposé par l'eau d'une manière sensible. Mais si le sel principal éprouve un commencement de décomposition, la portion de base mise en liberté par l'eau

(1) Voir l'exposé de cette théorie dans mon *Essai sur la Mécanique chimique*, t. II, p. 196.

engendre quelque trace de sel bleu, avec l'acide du tournesol; sel bleu dont la teinte atténue la coloration rouge propre à cet acide, et exige l'emploi d'un excès notable de l'acide principal, pour saturer la base plus complètement. Dans ces conditions, le virage est donc progressif et la teinte de la liqueur sans netteté.

Il est une autre circonstance qu'il convient d'envisager aussi : c'est la force relative de l'acide du tournesol lui-même, comparée à celle de l'acide qu'il est destiné à accuser. Pour que la liqueur vire brusquement, il faut que l'acide du tournesol soit déplacé complètement, ou sensiblement, par l'acide antagoniste. S'il y a partage, la teinte manque de netteté. Il pourra même arriver qu'un corps uni aux bases soit plus faible que l'acide du tournesol, auquel cas il sera déplacé par ce dernier, au lieu d'en décomposer les sels alcalins : circonstance qui paraît se présenter en effet avec les alcoolates alcalins.

Ces divers déplacements sont corrélatifs en définitive des deux circonstances qui dominent toute la statique chimique des dissolutions, à savoir : la prépondérance thermique relative des acides, comparés entre eux, et le degré de dissociation par l'eau des sels que forment ces mêmes acides.

Dans ces derniers temps, plusieurs matières colorantes nouvelles, douées de propriétés spéciales, ont été introduites dans l'analyse chimique. Tantôt ces matières accusent la neutralité, pour des cas où le tournesol se trouve en défaut; tantôt elles manifestent des degrés divers dans la neutralité des acides polybasiques, degrés correspondant à la complexité de leur fonction. C'est ainsi que M. Joly a signalé récemment deux matières colorantes, dont l'une définit l'acide phosphorique comme monobasique, tandis que l'autre définit ce même acide comme bibasique. Ces résultats sont conformes à ceux que nous avons établis,

M. Louguinine et moi, par nos expériences thermiques (1), et d'après lesquelles le deuxième équivalent de base des phosphates est combiné à un titre différent du premier; la combinaison de l'acide phosphorique avec le troisième équivalent de base, qui n'est pas accusée par les mêmes réactifs colorés, répond à son tour à une fonction différente des deux autres.

Dans le présent Mémoire, je me propose de généraliser ces résultats et de donner l'interprétation théorique des effets qui distinguent les nouvelles matières colorantes. Il suffit, pour cela, d'observer que ces matières colorantes sont des acides et que leur mise en liberté est régie par les mêmes lois générales chimiques et thermiques que les déplacements d'acides les uns par les autres.

Je commencerai par définir les faits au point de vue chimique, en m'appuyant sur les mesures calorimétriques, lesquelles fournissent le moyen le plus sûr pour savoir exactement ce qui se passe dans les dissolutions.

Les faits une fois précisés, j'en établirai l'interprétation et j'en montrerai la conformité parfaite avec les principes généraux de la Thermochimie : j'en donnerai ainsi la théorie rigoureuse.

Commençons par les faits proprement dits.

Ils ont pour point de départ l'assimilation des réactions propres aux matières colorantes nouvelles avec celles de deux corps bien définis, le bichromate de potasse et le phénate de potasse : il convient donc d'étudier d'abord comment les alcalis se répartissent dans une dissolution, d'une part, entre l'acide chromique et les autres acides; d'autre part, entre l'acide phénique et les autres acides.

A cet effet, j'examinerai l'acide phosphorique et ses sels solubles, opposés à l'acide chromique; et je par-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. IX, p. 33 et 42.

lerai de l'acide chromique, opposé aux acides chlorhydrique, acétique, carbonique. Viendront ensuite les alcools proprement dits, glycérine et mannite, ainsi que le phénol, puis l'acide cyanhydrique, opposés à l'acide chromique. J'étudierai alors la neutralisation de l'acide phosphorique en présence du bichromate de potasse, ainsi que celle des acides acétique et borique.

L'ensemble de ces observations donne la théorie des réactions manifestées par certains réactifs colorés, assimilables au bichromate de potasse, tels que l'hélianthine A, réactifs susceptibles de caractériser seulement les acides les plus puissants.

C'est en étudiant de même les réactions de l'acide phénique opposé aux autres acides, et d'abord à l'acide phosphorique dans les phosphates tribasiques et bibasiques, puis à l'acide borique et à l'acide cyanhydrique, que nous réussirons à expliquer le rôle singulier de certaines matières colorantes, assimilables au phénate de potasse, telles que l'hélianthine B, réactifs qui caractérisent à la fois les acides forts et certains groupes d'acides faibles, d'énergie intermédiaire.

II. — Sur les déplacements réciproques des divers acides et de l'acide chromique.

Examinons les déplacements réciproques des divers acides entre eux et avec l'acide chromique, et les phénomènes caractéristiques des acides énergiques, lesquels se concluent des expériences thermiques faites avec le bichromate de potasse et des réactions manifestées par le virage de ce corps, employé comme matière colorante.

Aux nombreuses expériences calorimétriques que j'ai déjà exécutées à cet égard (1), j'ai ajouté les suivantes, qui éclaircissent plus complètement la question.

(1) *Annales de Chimie*, 4e série, t. XXIX, p. 433; 5e série, t. XVI, p. 449. — *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 584 et 721.

1° *Acide phosphorique opposé à l'acide chromique.*

$$(1)\begin{cases} PO^8H^3 \quad (1^{mol}=6^{lit}) + 3\,Cr\,O^4K\,(1^{éq}=2^{lit}),\ à\ 8°. & +3^{Cal},42 \\ PO^8Na^2H \quad (1^{mol}=4^{lit}) + Cr^2O^7K\,(1^{éq}=4^{lit}),\ à\ 8°. & -0^{Cal},28 \end{cases}$$

Le premier nombre répond à peu près à la transformation du système en phosphate monobasique, bichromate et chromate neutre

$$PO^8KH^2 + Cr^2O^7K + CrO^4K + HO,$$

laquelle doit dégager (1), dans l'état dissous,

$$+(14,7+13,6+12,4 = +40,7) - (3\times 12,4 = 37,2) = +3^{Cal},5.$$

Le second nombre répond sensiblement à la transformation du système en phosphate monobasique et chromate neutre :

$$PO^8NaH^2 + CrO^4K + CrO^4Na,$$

laquelle doit absorber, dans l'état dissous,

$$(+14,7+2\times 12,4 = +39,5) - (+26,3+13,4 = +39,7) = -0^{Cal},2.$$

En d'autres termes, d'après les mesures thermiques, l'acide phosphorique enlève au chromate neutre de potasse la moitié de sa base, de façon à former un phosphate monobasique. Mais ce terme ne peut être dépassé, l'acide chromique enlevant au contraire presque en totalité au phosphate de soude bibasique son deuxième équivalent de soude. Il agit à cet égard précisément comme le font les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique, mis en présence du phosphate de soude bibasique (2).

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IX, p. 23 : *Sur les phosphates*, en commun avec M. Louguinine. — Même Recueil, 6e série, t. I. p. 94 : *Sur les chromates.*

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IX, p. 40.

Cette neutralisation presque totale de l'acide chromique, en présence du phosphate bibasique, est accusée par le changement de teinte de la liqueur, qui ne se distingue pour ainsi dire pas de celle d'une solution de chromate neutre. Je reviendrai sur cette remarque.

Tels sont les faits : montrons-en maintenant la conformité avec les théories thermochimiques. On se rend compte en effet des réactions observées, en calculant la chaleur de formation des sels *solides*, à partir de l'acide et de la base *dissous*, conformément à un mode de comparaison approximatif, que j'ai souvent suivi (¹).

Ce mode de calcul a pour but de tenir compte des hydrates stables que forment l'acide et la base, en présence de l'eau ; dans le cas où le sel en forme également, le calcul relatif au sel solide doit être également rapporté à son hydrate stable. Mais si le sel est anhydre, ou bien s'il forme seulement des hydrates dissociés à la température ordinaire, il suffit de l'envisager dans ce même état anhydre. J'ai montré, en effet, par de très nombreux exemples, que la prévision des phénomènes, déduite de ces données, est conforme avec l'expérience ; ce qui autorise à généraliser l'emploi d'un tel procédé de calcul, au moins comme première approximation.

Or la formation du phosphate bibasique, ainsi calculée à partir du sel monobasique et de la soude, d'après les données connues :

$$PO^8NaH^2 \text{ diss.} + NaHO^2 \text{ diss.} = PO^8Na^2H \text{ sol.} + H^2O^2 \text{ liq.}$$

dégage environ $+ 5^{Cal}$.

La même valeur est applicable sensiblement au phosphate bibasique de potasse.

D'ailleurs la chaleur de formation du bichromate de potasse solide, Cr^2O^7K, calculée de la même manière,

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 6ᵉ série, t. I, p. 96.

depuis le chromate neutre dissous et la potasse dissoute, s'élève à $+21^{Cal},9$ (¹).

Maintenant, en faisant la somme des deux nombres précédents, soit

$$+5+21,9=+26^{Cal},9,$$

on ne parvient pas à compenser la chaleur de formation de $2^{éq}$ de chromate neutre, $2CrO^4K$, soit

$$+15,2\times 2=+30^{Cal},4.$$

Il résulte de ces données numériques que la formation du chromate neutre, prévue d'après la théorie, doit représenter le phénomène prépondérant, en présence du phosphate bibasique : ce qui est conforme, en effet, aux expériences citées plus haut.

Au contraire, des calculs analogues montrent que le phosphate monobasique et le bichromate ne sauraient se décomposer notablement l'un l'autre, ni avec formation de chromate neutre et d'acide phosphorique, ni avec formation de phosphate bibasique et d'acide chromique : ce que l'expérience confirme également.

2° *Acides chlorhydrique, acétique, carbonique opposés à l'acide chromique.*

La décomposition des phosphates bibasiques par le bichromate de potasse, avec formation de chromates neutres, est d'autant plus remarquable que ce résultat est opposé à celui que l'on observe avec les acides chlorhydrique, acétique et même carbonique. En effet, ces divers acides partagent au contraire la potasse avec l'acide chromique, dans le chromate neutre, de façon à former du bichromate.

Or j'ai établi précisément, dans le Mémoire rappelé

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 6ᵉ série, t. I, p. 96.

plus haut : d'une part, que ces déplacements et ces partages sont signalés par les expériences thermiques et calorimétriques; et, d'autre part, qu'ils sont prévus par la même théorie que je viens de rappeler; attendu que la somme thermique des réactions qui forment le bichromate surpasse dans ces divers cas celle des réactions qui donnent naissance au chromate neutre (¹).

En général, tout acide ou sel acide dont l'union avec la potasse, calculée comme plus haut, dégage une quantité de chaleur supérieure à 8 ou 9^{Cal}, et comprise entre 10^{Cal} et 18^{Cal}, ce qui arrive pour les acides ci-dessus; tout acide de ce genre, dis-je, doit donner lieu à la formation du bichromate, aux dépens du chromate neutre de potasse.

Au contraire, tout acide ou sel acide dégageant avec la potasse une quantité de chaleur inférieure à 8^{Cal}, — 5^{Cal} ou 6^{Cal} par exemple, — sera décomposé par le bichromate, avec formation de chromate neutre de potasse.

Ces prévisions théoriques sont exactement confirmées par les expériences.

III. — Le bichromate employé comme matière colorante dans l'acidimétrie.

Ces faits et leur interprétation étant ainsi démontrés, il en résulte une conséquence fort intéressante pour la théorie même des réactifs colorés. En effet, le bichromate de potasse possède un pouvoir tinctorial en rouge assez grand pour être employé comme matière colorante, en quantité très petite et susceptible de définir la limite de la neutralisation. La teinte jaune répondant au chromate neutre peut d'ailleurs être aisément distinguée de celle du bichromate.

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 6ᵉ série, t. I, p. 96.

1° *Acides forts.*

J'ai fait ainsi, avec le concours de ce nouvel agent colorant, des déterminations alcalimétriques sur les dissolutions titrées des acides réputés les plus forts, et qui dégagent le plus de chaleur en formant des sels *solides* : tels que les acides sulfurique, chlorhydrique, mono et trichloracétique, tartrique, citrique, etc. Ces déterminations ont fourni en effet les limites exactes de neutralisation. J'opérais avec des liqueurs telles que cette limite exigeait, pour être atteinte, 200^{div} de soude titrée.

Je reviendrai tout à l'heure spécialement sur l'acide phosphorique, qui donne à cet égard des résultats très intéressants. Mais, pour s'en rendre compte, il convient de préciser d'abord ce qui arrive dans les cas extrêmes, représentant la limite contraire, celle de la neutralisation des acides les plus faibles, tels que les alcools formant des alcoolates, l'acide phénique et l'acide cyanhydrique.

2° *Alcools proprement dits.*

Les alcools proprement dits, aussi bien que la glycérine et la mannite, n'ont manifesté aucune aptitude à neutraliser les alcalis, aptitude sensible du moins à l'égard du bichromate de potasse employé comme matière tinctoriale.

3° *Acide phénique.*

Un alcool d'un genre spécial, le phénol, a été examiné soigneusement, à cause de son rôle d'acide faible, accusé par le nom bien connu d'*acide phénique*.

En fait, le phénol s'est comporté à la façon des autres alcools, en présence du bichromate employé comme agent colorant propre à accuser la neutralisation.

Le phénol donne lieu pourtant à une remarque spéciale, car il offre un phénomène susceptible de donner le change si l'on n'y prenait garde. En effet, le phénol a fourni, dès

la première goutte d'alcali, une coloration rouge foncé; mais celle-ci était due soit à quelque oxydation accessoire, produite par l'acide chromique, soit à quelque impureté, et elle a disparu d'elle-même, après une demi-minute, la liqueur redevenant jaune clair.

Les résultats ainsi observés sur le phénol sont également conformes aux expériences calorimétriques, qui en précisent complètement l'existence et la signification. En effet, j'ai observé les valeurs suivantes, dans les actions réciproques du phénol et des chromates de potasse :

Acides phénique et chromique.

	Cal
$C^{12}H^6O^2$ ($1^{éq} = 5^{lit}$) + CrO^4K ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 8°.....	— 0,01
$C^{12}H^6O^2$ ($1^{éq} = 5^{lit}$) + KO ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 8°.....	+ 7,90
On ajoute Cr^2O^7K ($1^{éq} = 4^{lit}$).....	+ 3,61

La somme des deux derniers effets, soit $+ 11^{Cal},15$, est sensiblement la même que la chaleur dégagée par la saturation du bichromate par la potasse ($+ 11,4$).

En d'autres termes, le phénol n'agit pas sensiblement sur le chromate neutre; et le phénate de potasse est décomposé entièrement par le bichromate.

Les données calorimétriques rendent bien compte, on le voit, du rôle du bichromate de potasse, employé pour définir la neutralisation du phénol et des alcools par les alcalis; ceux-ci agissent sur le bichromate comme s'ils étaient absolument libres.

Donnons maintenant la théorie de ces effets, en nous appuyant sur les mêmes principes que pour l'acide phosphorique. L'interprétation en est identique, si l'on observe que la formation du phénate de potasse solide, calculée de la même façon,

$$C^{12}H^6O^2 \text{ dissous} + KHO^2 \text{ dissous} = C^{12}H^5KO^2 \text{ solide} + H^2O^2 \text{ liquide}$$

dégage environ $+ 6^{Cal},5$.

Cette quantité, ajoutée à la chaleur de formation du bichromate, $+21^{Cal},9$, donne une somme égale à

$$(+6,5+21,9)=+28^{Cal},4.$$

On voit qu'elle n'atteint pas

$$+30^{Cal},4,$$

chaleur de formation de 2 équivalents de chromate neutre. Les principes posés plus haut s'appliquent donc exactement au cas actuel et permettent de le prévoir.

4° *Acide cyanhydrique et acide chromique.*

Montrons encore, comme nouvelle confirmation de ces principes, leur application à un autre acide faible, l'acide cyanhydrique opposé à l'acide chromique.

Exposons d'abord les faits constatés par la calorimétrie.

	Cal
$CyH\,(1^{éq}=2^{lit})+CrO^4K\,(1^{éq}=2^{lit})$, à 9°,4.....	$-0,17$
$CyK\,(1^{éq}=4^{lit})+Cr^2O^7K\,(1^{éq}=4^{lit})$.....	$+8,66$

Le premier chiffre ne se distingue guère de la dilution ; le second chiffre répond au contraire à un déplacement total ou sensiblement, lequel dégagerait

$$(+11,4-2,9)=+8,5.$$

On voit qu'en fait le bichromate de potasse, employé comme agent colorant, peut servir à titrer un alcali, même en présence de l'acide cyanhydrique ; l'alcali modifie la matière colorante, comme s'il était libre, et sans que sa limite de neutralisation soit altérée sensiblement par la présence de l'acide cyanhydrique.

Ce résultat, facile à constater, est en conformité exacte avec les mesures calorimétriques qui viennent d'être exposées.

Tous ces résultats pouvaient être également prévus par

la théorie thermique. En effet, la chaleur de formation du cyanure de potassium solide

$$CyH \text{ dissous} + KHO^2 \text{ dissous} = CyK \text{ solide} + H^2O^2 \text{ liquide}$$

s'élève à $+ 6^{Cal},0$.

Or ce chiffre ne compense pas l'écart des chaleurs de formation du chromate neutre et du bichromate, soit

$$+ 30,4 - 21,9 = + 8^{Cal},5.$$

L'acide cyanhydrique ne peut donc enlever aucune dose notable d'alcali au chromate neutre; tandis que le bichromate doit s'emparer au contraire de l'alcali du cyanure de potassium, comme si cet alcali était libre.

Ces faits et ces théories étant ainsi exposés, nous allons en trouver une vérification des plus remarquables, en cherchant à définir la saturation de l'acide phosphorique par les bases, au moyen du même colorant.

5° *Neutralisation de l'acide phosphorique en présence du bichromate de potasse.*

L'acide phosphorique donne lieu au virage d'une trace de bichromate, employé comme matière colorante, lorsqu'on ajoute à $20^{cc},0$ de sa solution normale

(renfermant 71^{gr} de PO^5 dans 6^{lit})

67^{div} de soude titrée;

Soit exactement le *tiers de la dose nécessaire* (200^{div}) *pour saturer un équivalent*

($49^{gr} SO^4H = 2^{lit}$)

d'acide sulfurique.

Le bichromate de potasse, employé comme colorant, tendrait donc à établir que l'acide phosphorique est monobasique; précisément comme le fait l'hélianthine A de M. Joly.

Cette propriété est en relation directe avec les expériences thermiques que je viens d'exposer. En effet, j'ai établi plus haut, par des expériences calorimétriques, que le bichromate de potasse ramène le phosphate bibasique (et *a fortiori* le phosphate tribasique) à l'état de phosphate monobasique (p. 510); c'est là une question de fait. J'en ai donné d'ailleurs la théorie.

L'hélianthine A agissant d'une manière semblable, il est probable que l'explication est la même pour l'hélianthine A que pour le bichromate de potasse : c'est-à-dire qu'il s'agit, dans les deux cas, d'un acide fort (acide ou sel acide), doué de propriétés colorantes, lequel décompose presque entièrement les phosphates, dès qu'ils dépassent les rapports de monobasicité.

Développons ces explications, en étendant nos observations aux acides de force intermédiaire, tels que les acides acétique et borique.

6° *Acides acétique et borique : réactions de partage avec l'acide chromique.*

L'étude de ce groupe d'acides permet de pousser plus loin les analogies entre le bichromate de potasse et l'hélianthine A, employés comme agents tinctoriaux propres à accuser la neutralisation.

Soit d'abord l'acide acétique.

Les expériences thermiques exposées précédemment (1) montrent que les acides phosphorique et acétique se partagent entre eux le second équivalent de soude combiné à l'acide phosphorique, sans que l'un d'eux déplace l'autre en totalité; du moins quand on opère à équivalents égaux.

Or l'acide acétique, teinté de bichromate, commence à

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IX, p. 41.

virer dès l'addition de 180^{div} de soude, ou de potasse, la neutralisation totale n'ayant lieu qu'à 200^{div}.

En présence de l'hélianthine A, le virage de l'acide acétique par les alcalis est également progressif, surtout depuis 150^{div}, et il manque aussi de netteté.

Rapprochons ces résultats.

On peut se rendre compte de ces partages d'après l'ordre de grandeur de la chaleur de formation des acétates alcalins solides. En effet, la chaleur de formation de l'acétate de potasse, calculée comme ci-dessus,

$$C^4H^4O^4 \text{ diss.} + KHO^2 \text{ diss.} = C^4H^3KO^4 \text{ solide} + H^2O^2 \text{ liquide},$$

est voisine de 10^{Cal}; c'est-à-dire qu'elle est fort voisine de la différence entre la chaleur de formation du chromate neutre et du bichromate

$$+30,4 - 21,9 = 8^{Cal},5.$$

Dans les cas de ce genre, il suffit de faire intervenir la chaleur de formation d'un composé secondaire, pour combler un si faible écart et amener un partage, réglé par la proportion de ce composé secondaire et dissocié. Or ce composé est connu : c'est l'acétate acide, dont j'ai eu occasion de montrer le rôle dans les réactions de l'acide acétique sur les chlorures ([1]); circonstance où sa formation détermine un léger partage. S'il était complètement stable en présence de l'eau, il jouerait un rôle tout pareil au bichromate; mais, en fait, il est en grande partie dissocié et, dès lors, il n'intervient que par sa dose compatible avec la quantité d'eau, en présence de laquelle on opère. Le léger partage de la base qui s'observe entre les acides acétique et chromique, et, par suite, le manque de netteté du phénomène, s'expliquent donc aisément.

Venons à l'acide borique.

([1]) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 366, et surtout t. II, p. 598 et 609.

L'acide borique, teinté par le bichromate et traité par une solution alcaline titrée, donne lieu à des neutralisations qui manquent également de netteté : il commence à virer par les alcalis vers 30^{div} environ, le phénomène étant progressif.

Les expériences calorimétriques rendent compte, comme toujours, de ces effets et elles permettent de les préciser. En effet, j'ai trouvé, en opposant les acides borique et chromique,

$$\left\{\begin{array}{ll} B^2O^6\,(1^{mol}=4^{lit})+2\,CrO^4K\,(1^{éq}=2^{lit}),\ \text{à } 8^o,5.. & +1^{Cal},00 \\ B^2O^7Na\,(1^{éq}=4^{lit})+Cr^2O^7K\,(1^{éq}=4^{lit}).\ldots\ldots & -0^{Cal},65 \end{array}\right.$$

D'après ces données, on calcule la différence des chaleurs de neutralisation des deux acides, soit

$$N-N'=+1^{Cal},65.$$

Cette même différence, calculée d'autre part, d'après les déterminations directes, serait

$$+13,6-11,8=+1,8;$$

ce qui concorde.

Les chiffres ci-dessus accusent le partage de la base entre les acides borique et chromique; partage qui se traduit d'ailleurs par les variations progressives de la teinte du bichromate.

Or le calcul thermique donne ici pour la prévision des réactions (d'après la chaleur de formation des sels de soude *solides*) des valeurs analogues à celles de l'acide acétique; c'est-à-dire des différences minimes et susceptibles d'être compensées par la formation des composés secondaires, tels que les hydrates de borax et les borates de diverse acidité. Il permet donc d'annoncer en théorie le partage, accusé en fait par les expériences ci-dessus.

En résumé, quand les écarts thermiques entre les chaleurs de formation des sels sont considérables, les réactions sont totales, ou sensiblement, et les virages des matières

colorantes sont nettes, les composés fondamentaux et stables intervenant seuls. Mais quand les écarts sont faibles, les virages se font mal, les composés secondaires et dissociés donnant lieu à des partages et à des équilibres.

7° *Rôle de l'hélianthine A dans les essais acidimétriques.*

D'après ces observations, l'hélianthine A, employée comme agent colorant pour accuser la neutralisation, se comporte à peu près comme le bichromate de potasse. L'un et l'autre virent nettement, et dès la limite théorique, avec les acides forts : sulfurique, chlorhydrique, trichloracétique, et même avec le bichromate de potasse, autant que la teinte de ce dernier permet de le reconnaître.

Avec l'acide phosphorique, le virage de l'hélianthine A, aussi bien que celui du bichromate, a lieu au tiers; avec l'acide phosphoreux, à la moitié; c'est-à-dire que l'hélianthine A et le bichromate de potasse accusent ces corps comme monobasiques.

Avec l'acide acétique, l'acide citrique et l'hélianthine A, les virages sont progressifs.

Enfin les acides borique, cyanhydrique, aussi bien que les alcools : glycérine, mannite, phénol, résorcine, virent avec l'hélianthine A, dès la première goutte de soude : ce qui semble exclure tout partage notable de la base entre ces corps et la matière colorante.

En un mot, l'hélianthine A garde sa couleur et caractérise nettement la neutralisation de tout acide tel que la chaleur de formation de son sel de potasse solide, calculée comme il a été dit, surpasse 10 Calories. Mais, au-dessous de cette valeur, l'hélianthine A décompose les sels de potasse et ne joue plus le même rôle comme colorant.

L'explication théorique des phénomènes observés avec l'hélianthine A me paraît dès lors donnée d'une manière

générale par les expériences faites avec le bichromate de potasse employé comme colorant.

IV. — Sur les déplacements réciproques des divers acides opposés à l'acide phénique.

Je viens de montrer comment l'étude des déplacements réciproques entre l'acide chromique et les autres acides rend compte du rôle du bichromate de potasse et, par analogie, du rôle de l'hélianthine A, employée comme matière colorante pour étudier les phénomènes de neutralisation par les acides forts.

Je vais maintenant examiner pareillement les déplacements réciproques entre les divers acides et l'acide phénique et comparer le rôle du phénate de potasse avec celui de l'hélianthine B et des réactifs colorés analogues, employés pour définir la neutralisation des acides de force intermédiaire.

1° *Acide phosphorique et acide phénique.*

Soit donc l'acide phénique opposé à l'acide phosphorique.

J'ai trouvé, par mesures calorimétriques,

$$C^{12}H^6O^2\,(1^{éq} = 5^{lit}) + PO^8Na^3\,(1^{mol} = 12^{lit}),\ à\ 9^\circ \ldots\ldots \quad +0^{Cal},60$$
$$2\,C^{12}H^6O^2\,(1^{éq} = 5^{lit}) + PO^8Na^2H\,(1^{éq} = 4^{lit}),\ à\ 9^\circ \ldots\ldots \quad -1^{Cal},20$$

D'après la première expérience, le phénol prend le troisième équivalent de base du phosphate tribasique; ce résultat est conforme à la théorie. La réaction doit en effet dégager, suivant les mesures directes, faites à la même température avec la base libre,

$$+7,9 - 7,3 = +0^{Cal},6.$$

D'après la deuxième expérience, le phénol partage la base du phosphate bibasique. Le chiffre observé indique

que le phénol prend environ le tiers de la base dans les conditions ci-dessus. En effet, le calcul, établi d'après les expériences directes de neutralisation, donnerait pour un déplacement total

$$11,6 - 7,9 = +3^{Cal},7;$$

valeur absolue triple du nombre $1^{Cal},2$ observé directement.

Enfin, dans une troisième expérience calorimétrique, j'ai constaté que le phénate de potasse n'agit pas sensiblement sur le phosphate de soude bibasique : ce qui concorde d'ailleurs avec la première expérience.

Tous ces faits s'expliquent par la théorie générale, en remarquant que la chaleur de formation du phosphate de soude tribasique solide, calculée comme à l'ordinaire depuis le sel bibasique dissous et l'alcali dissous, est sensiblement nulle ; de même d'ailleurs que celle des alcoolates. Elle est dès lors surpassée entièrement par la chaleur de formation du phénate de potasse solide, laquelle atteint $+6^{Cal},5$ (p. 515). Cette dernière l'emporte même un peu sur celle du phosphate bibasique solide, comptée à partir du sel monobasique

$$PO^8Na H^2 \text{ dissous} + Na HO^2 \text{ dissoute} = PO^8Na^2 H \text{ solide} + H^2O^2 \text{ liquide} : +4^{Cal},6;$$

mais l'écart est susceptible d'être compensé en partie, dans ce cas, par la formation des hydrates salins stables. Il y a donc partage dans ce cas intermédiaire; tandis que les réactions sont totales, ou sensiblement, dans les deux cas extrêmes.

C'est toujours le même procédé de calcul et le même mode de prévision, confirmés de point en point par les expériences thermiques.

Il résulte de là que, si le phénate de potasse possédait des propriétés tinctoriales, il pourrait être employé en petite quantité pour mesurer la limite de saturation qui

répond à la formation du phosphate bisodique; c'est-à-dire qu'*il accuserait l'acide phosphorique comme bibasique.*

2° *Acides forts et acide phénique.*

Le phénate de potasse, assimilé à une matière colorante, permettrait de titrer par essais alcalimétriques les acides sulfurique, chlorhydrique, acétique, tartrique, etc., ainsi que le bichromate de potasse, comme monobasiques. En effet, le phénate de potasse est à peu près complètement décomposé par les acides forts dans ses dissolutions, d'après mes anciennes expériences calorimétriques.

Il en résulte que le phénate serait décomposé, tant qu'il y aurait une trace de ces acides libres; mais il serait reconstitué par l'addition du plus léger excès d'alcali excédent.

Cette décomposition totale est conforme à la théorie : la chaleur de formation des sulfates, chlorures, solides, etc., calculée comme plus haut, atteignant $+18^{Cal}$, et celle même de l'acétate $+10^{Cal}$ environ; tandis que la chaleur de formation du phénate de potasse solide ne s'élève pas au-dessus de $+6^{Cal},5$. Le phénol ne saurait donc donner lieu à un partage notable avec les acides forts. Tout au plus peut-il en produire une trace avec l'acide acétique, à cause de quelque compensation due aux acétates acides, ainsi qu'il a été dit plus haut (p. 519).

3° *Acide borique et acide phénique.*

Le phénate de potasse est également décomposé presque en totalité par l'acide borique dissous, d'après les mesures thermiques. En effet, j'ai trouvé, il y a quelques années,

$C^{12}H^5KO^2$ dissous $+$ BO^3 dissous . . $+ 2^{Cal},2$
BO^4K dissous $+$ $C^{12}H^6O^2$ dissous . . $+ 0,1$

D'où résulte, pour la différence des chaleurs de neutralisation,

$$N - N' = +2,3.$$

Cette même différence, calculée d'après les expériences directes, a été trouvée

$$10,0 - 7,8 = +2,2;$$

ce qui concorde.

Ainsi le partage de la base alcaline entre les acides borique et phénique ne saurait porter que sur des traces, l'acide borique prenant toute la base, ou à peu près. Ceci s'explique comme à l'ordinaire, la chaleur de formation du borate solide paraissant surpasser celle du phénate (1).

4° *Acide cyanhydrique et acide phénique.*

Au contraire, la théorie indique et l'expérience vérifie que le phénate de potasse doit partager et partage en effet son alcali avec l'acide cyanhydrique.

C'est ce que montrent en fait les mesures que voici :

$$\begin{cases} C^{12}H^5KO^2\ (1^{éq} = 7^{lit}) + CyH\ (1^{éq} = 2^{lit}),\ à\ 9°,5\ldots & -3^{Cal},22 \\ C^{12}H^6O^2\ \ (1^{éq} = 5^{lit}) + CyK\ (1^{éq} = 4^{lit}),\ à\ 9°,2\ldots & +1^{Cal},82 \end{cases}$$

$$N - N' = +5^{Cal},04.$$

On déduit de ces nombres la différence de chaleur de neutralisation

$$N - N' = +5,04.$$

Or, d'après les mesures directes, on obtient

$$+7,9 - 2,9 = +5^{Cal},0 :$$

ce qui confirme les données ci-dessus.

---

(1) Ce calcul ne peut être fait rigoureusement, la chaleur de dissolution de borate de potasse n'ayant pas été mesurée. Mais elle peut être évaluée approximativement, d'après celle du borate de soude, la différence entre la chaleur de formation des sels de potasse et de soude solides étant presque constante.

J'avais observé autrefois (1), à une température un peu plus élevée,

Pour le phénate et l'acide cyanhydrique $-3,45$ } $N-N'=$
Pour le phénol et le cyanure..... $+1,40$ } $+4^{Cal},85$;

et, à la même température que ces dernières expériences, par voie directe :

$$N-N'=+7,8-3,0=+4^{Cal},8.$$

En définitive, en tenant compte des températures, il y a concordance entre toutes ces déterminations

Ainsi, il y a partage de la base entre les acides phénique et cyanhydrique. Or ce partage est encore prévu par la théorie. En effet, les chaleurs de formation du phénate et du cyanure solides, calculées comme plus haut, sont sensiblement les mêmes, car on trouve

$+6^{Cal},5$ pour le premier sel; et $+6^{Cal},0$ pour le deuxième.

En outre, ces deux sels dissous sont en partie décomposés par l'eau (*Essai de Méc. chimique*, t. II, p. 619).

5° *Rôle de l'hélianthine B et de la phtaléine du phénol, dans l'acidimétrie.*

Ces faits étant acquis, nous pouvons en faire l'application aux matières colorantes, proposées pour l'étude du phénomène de la neutralisation, telles que l'hélianthine B et la phtaléine du phénol, matières dont le rôle et les propriétés, dans cet ordre de phénomènes, rappellent ceux du phénate de potasse.

En effet, les diverses circonstances observées avec le phénate de potasse correspondent précisément aux propriétés de l'hélianthine B, réactif propre à titrer :

Les acides sulfurique, chlorhydrique, acétique et chlor-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XVI, p. 449.

acétiques, tartrique, citrique, borique, ainsi que le bichromate de potasse, comme monobasiques ;

Les acides phosphorique et phosphoreux, comme bibasiques.

Les alcools vrais, glycérine, mannite, n'influent pas sur la réaction de la soude, en présence de cette matière colorante.

Au contraire, le phénol, la résorcine et l'acide cyanhydrique donnent des résultats intermédiaires : ils se comportent comme acides monobasiques avec ce réactif colorant ; mais le virage s'opère peu à peu, surtout vers la limite.

La phtaléine du phénol, réactif incolore en solution acide, se comporte à peu près comme l'hélianthine B. Elle titre nettement :

Les acides sulfurique, chlorhydrique, acétique, tartrique, citrique ;

Elle accuse l'acide phosphorique comme bibasique ;

D'ailleurs, elle n'est pas modifiée par les alcools : glycérine, mannite, phénol ;

Mais elle donne lieu à des virages progressifs avec les acides borique et cyanhydrique.

En un mot, l'hélianthine B et la phtaléine du phénol permettent de titrer tout acide tel que la chaleur de formation de son sel de potasse solide surpasse 6 à 7 Calories environ ; précisément comme pourrait le faire le phénate de potasse (p. 524).

Observons enfin que les résultats obtenus avec ces deux corps et le phénate sont fort analogues, sans être absolument identiques : ce qu'ils ne sauraient être que pour des corps produisant des sels de chaleur de formation identiques et de même stabilité en présence de l'eau.

En résumé, la théorie thermique explique les propriétés diverses du tournesol, de la phtaléine et des hélianthines ;

elle montre l'analogie de leur rôle avec celui de certains composés chimiques, mieux connus et mieux définis par leurs réactions, aussi bien que par leurs propriétés calorimétriques, tels que le bichromate de potasse et le phénate de potasse; elle indique en même temps l'existence possible de nombreux autres réactifs colorants, intermédiaires et même spécifiques pour certains acides, suivant l'ordre de grandeur de la chaleur de leurs combinaisons avec les bases, et le degré de stabilité de ces mêmes combinaisons, tant principales que secondaires, en présence de l'eau.

COMPARAISON PHOTOMÉTRIQUE DES LUMIÈRES DE TEINTES DIFFÉRENTES (1);

PAR M. A. CROVA,

Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier.

L'image des photomètres ordinaires, et spécialement de celui de Foucault, est applicable au seul cas où les lumières à comparer sont de même teinte; mais il en est très rarement ainsi, et leur différence de coloration est une cause qui rend trop souvent les mesures incertaines. Il est, en effet, à peu près impossible de juger de l'égalité d'éclairement de deux surfaces de teintes différentes, ou bien si l'on y arrive approximativement, ce n'est que par une sorte de convention, les deux impressions étant de nature différente. Deux observateurs différents, ou le même observateur à diverses époques, jugeront d'une manière variable ; de plus, l'illusion par suite de laquelle la ligne de contact disparaît ne peut s'obtenir dans ce cas, ce qui enlève à l'appareil de Foucault une partie de sa valeur.

(1) *Revue scientifique*, 3e série, 2e année, p. 754.

D'après M. Helmholtz (1), tout essai de comparaison de deux sources de couleurs différentes est impossible : « De toutes les comparaisons effectuées à l'aide de l'œil entre les intensités de différentes sortes de lumières composées, il n'en est aucune qui possède une valeur objective, indépendante de la nature de l'œil ». Cette assertion, si elle était rigoureusement vraie, serait de nature à décourager les observateurs qui s'occupent de photométrie, et des mesures d'intensité relative seraient à peu près impossibles dans le plus grand nombre de cas, car il est rare de trouver deux sources de lumière exactement de même teinte; le photomètre de Foucault, à cause de sa grande sensibilité, permet en effet de constater des différences de teinte très notables entre des lumières provenant de sources différentes, et même entre celles qu'émet un même combustible (gaz, huiles, etc.), brûlant dans des conditions un peu différentes. Ici, le contraste des deux plages amenées au contact rigoureux permet de constater des différences de teinte qui échappent aux autres photomètres.

L'œil ne peut apprécier l'égalité d'éclairement de deux surfaces contiguës éclairées par deux lumières simples de longueur d'onde différente; on sait, en effet, que d'après Purkinje l'intensité de la sensation est une fonction de l'intensité lumineuse qui diffère suivant l'espèce de lumière (2).

Tant que l'intensité lumineuse est faible, l'impression produite sur l'œil augmente avec l'intensité, et la courbe

---

(1) *Optique physiologique*, p. 420.

(2) PURKINJE, *Zur Physiologie der Sinne*, t. II, p. 109. — DOVE, *Ueber den Einfluss der Helligkeit einer weissen Beleuchtung auf die relative Intensität verschiedener Farben* (*Monatsbericht der Berliner Akademie*, p. 69-78; 1852). — HELMHOLTZ, *Confirmation des travaux de Purkinje et Dove; l'impression physiologique n'est pas seulement fonction de la force vive, mais aussi de la longueur d'onde* (*Poggendorff's Annalen*, t. XCIV, p. 18-21).

représentative est une ligne droite qui part de l'origine des coordonnées, l'axe des abscisses étant celui des intensités, et celui des ordonnées étant celui des impressions lumineuses; pour chaque longueur d'onde différente, le coefficient angulaire de cette droite est différent et, en général, d'autant plus grand, que la radiation est moins réfrangible; mais si l'intensité lumineuse augmente, la proportionnalité ne se maintient plus, les droites s'infléchissent en tournant leur concavité vers l'axe des intensités, mais l'affaiblissement est proportionnellement plus grand pour les radiations les moins réfrangibles; si donc, pour des intensités faibles, le jaune paraissait moins intense que le bleu, l'inverse pourra avoir lieu lorsque ces deux lumières auront augmenté toutes les deux dans le même rapport. Il suit de là que, si l'on compare une lumière rougeâtre, comme celle du carcel, avec une lumière bleuâtre comme celle du soleil, le rapport des intensités variera avec l'intensité absolue du champ photométrique, ce qui exclut toute possibilité de déterminations même approximatives; il est un seul cas où le photomètre donnera des rapports d'intensité indépendants de la valeur absolue de ces intensités : c'est lorsque ces intensités seront toutes les deux voisines de zéro.

Mais, dans ce dernier cas, toute sensation de couleur disparaît aussi; en effet, si l'on affaiblit un spectre solaire au moyen de deux nicols dont on amène lentement les sections droites à être perpendiculaires, l'œil finit par ne plus voir, dans toute l'étendue du spectre, qu'une teinte plus ou moins foncée.

Cette remarque explique pourquoi M. Allard (1) a pu déterminer avec assez d'exactitude le rapport des intensités

(1) *Comptes rendus des travaux du Congrès international des Électriciens*, publié par le Ministère des Postes et Télégraphes. Paris, 1882, p. 356.

lumineuses de sources de teintes très différentes, en prenant la précaution de cligner de l'œil en regardant l'écran photométrique, ce qui fait paraître d'un gris uniforme les deux bandes lumineuses du photomètre; en opérant ainsi, le rapprochement des paupières diaphragme de plus en plus l'ouverture pupillaire, et l'intensité du champ rétinien tend vers zéro, limite dans le voisinage de laquelle toute sensation de couleur disparaît, l'impression lumineuse étant encore suffisante pour que l'on puisse juger de l'égalité d'éclairement. La question peut être scientifiquement résolue de la manière suivante (1) :

Admettons que les deux lumières à comparer aient été placées à des distances du photomètre telles que leur éclairement total soit le même, et supposons étalées en deux spectres contigus les radiations simples qui les composent; il est très facile de réaliser cette dernière condition, en substituant à l'écran photométrique la fente d'un spectrophotomètre disposée horizontalement, de manière à être coupée rectangulairement en deux parties égales par la ligne de séparation des deux plages de même intensité moyenne, mais de colorations différentes (2).

Les deux spectres présenteront des aspects bien différents : celui de la source dont la température d'émission est la plus élevée sera plus allongé vers le violet; dans l'extrémité la plus réfrangible commune aux deux spectres, la source la plus chaude aura une intensité lumineuse supérieure à celle de l'autre source, et l'inverse aura lieu dans l'extrémité la moins réfrangible; le rapport des intensités photométriques sera donc plus grand que l'unité

---

(1) *Comparaison photométrique des sources lumineuses de teintes différentes* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCIII, p. 512; 1882).

(2) *Description d'un spectrophotomètre* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXIX, p. 556; 1883.

dans le violet, et diminuera d'une manière continue jusqu'au rouge où il sera devenu inférieur à l'unité.

Il existe donc *une radiation simple déterminée,* dont la longueur d'onde dépend de la nature des deux lumières comparées, pour laquelle ce rapport est exactement égal à l'unité; si cette radiation est exactement connue, la mesure du rapport de ses intensités dans les deux spectres donnera *exactement* le rapport des intensités totales des deux sources.

Mais, si la valeur de l'énergie radiante d'une vibration de longueur d'onde déterminée peut être obtenue exactement en unités mécaniques, la détermination de son pouvoir éclairant comporte toutes les incertitudes inhérentes à la mesure de sensations physiologiques variables d'un œil à l'autre.

Le pouvoir éclairant d'une radiation simple a été considéré par Celsius comme la propriété qu'a cette lumière de faire distinguer, sur un écran blanc qu'elle illumine, les petits détails tracés sur sa surface, tels que des traits ou des caractères plus ou moins fins ; pour apprécier les pouvoirs éclairants relatifs des diverses lumières simples étalées dans un même spectre solaire, on affaiblira l'intensité de ce spectre jusqu'à ce que l'on cesse de distinguer les caractères placés successivement dans ses diverses régions : les pouvoirs éclairants seront inversement proportionnels aux coefficients d'affaiblissement dans chaque région ; la valeur absolue de ces coefficients variera avec la finesse des caractères, mais leur rapport sera constant et ne dépendra que de la longueur d'onde de la lumière employée (1).

Les travaux les plus connus sur ce sujet sont ceux de

(1) Celsius prétendait que pour voir d'une manière également distincte un petit objet, il fallait qu'il fût 256 fois plus éclairé, quand sa distance à l'œil est double, proportionnellement à la huitième puissance de la distance; il n'avait pas tenu compte de la faculté d'accommodation de l'œil qui est très variable avec les observateurs.

Gilbert et de Vierordt (1); les résultats qu'ils ont obtenus sont peu concordants.

Nous basant sur le principe précédent, nous avons montré, M. Lagarde et moi, comment on peut déterminer avec précision ces coefficients, en général; nous avons appliqué la méthode à la lumière solaire et à celle de l'étalon carcel (2), et donné pour ces deux sources les rapports des pouvoirs éclairants des diverses radiations simples; les maxima, que nous avons faits arbitrairement égaux à 100 pour chacune des deux sources, correspondent aux radiations 592^{μ} pour la lampe Carcel, et à 564^{μ} pour la lumière solaire.

Voici les résultats déduits des deux séries les plus régulières :

Longueurs d'onde.	Pouvoirs éclairants. Lampe.	Soleil.	Soleil / 0,7302.
μ			
740	0,1	»	»
720	0,7	»	»
700	1,6	»	»
680	5,7	0,5	0,685
660	14,0	1,5	2,05
640	28,0	4,0	5,48
620	52,5	10,2	14,00
600	94,0	23,0	31,50
580	72,5	62,5	85,60
560	37,5	98,5	135,00

(1) FRAUNHOFER, *Denkschriften der Bayrischen Akademie*, 1813. — VIERORDT, *Anwendung des Spectralapparates zur Messung und Vergleichung der Stärke des farbigen Lichtes*. Tübingen, 1871. — *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVIII, p. 493. — *Pogg. Ann.*, t. CXXXVIII, p. 200-223. — J. DRAPER, *Phil. Mag.*, 5e série, t. VIII, et *Journal de Physique*, t. IX. — *Gilbert's Annalen*, t. XXVI, p. 297; 1817.

(2) *Détermination du pouvoir éclairant des radiations simples* (*Comptes rendus des séances de l'Acad. des Sciences*, t. XCIII, p. 959 (1881), et *Journal de Physique*, 2e série, t. I, p. 162.

Longueurs d'onde	Pouvoirs éclairants. Lampe.	Soleil.	$\frac{\text{Soleil}}{\text{Lampe}}$
540^{μ}	23,5	30,5	41,80
520	13,0	17,2	23,60
500	6,0	9,2	12,60
480	2,0	3,0	4,11

La première colonne donne les longueurs d'onde en millionièmes de millimètre; la seconde et la troisième, les pouvoirs éclairants relatifs des diverses longueurs d'onde pour la lampe et le soleil, rapportés chacun à un maximum = 100.

Si l'on construit les deux courbes dont les abscisses sont les longueurs d'onde, et les ordonnées les pouvoirs éclairants, il est évident que l'aire de chacune des courbes représente, pour chaque lumière, le pouvoir éclairant total dans les conditions où elles ont été dressées, c'est-à-dire en faisant = 100 pour chacune d'elles le pouvoir éclairant maximum.

J'ai tracé avec soin ces deux courbes sur un même rectangle de papier quadrillé; chacune des deux courbes a été découpée à l'aide d'un canif, le papier étant posé sur un plan de glace, et j'en ai déterminé le poids :

	Poids.	
Courbe du soleil...	$0^{gr},858$	$\frac{\text{Soleil}}{\text{Lampe}} = 0,7302.$
Courbe de la lampe.	$1^{gr},175$	

Pour ces deux courbes, le pouvoir éclairant de la courbe solaire correspondait donc aux 0,7302 du pouvoir éclairant relatif à la courbe de la lampe.

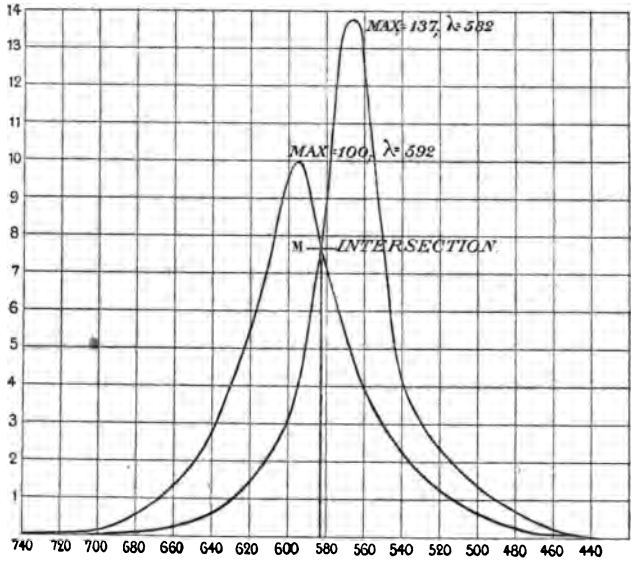
Donc si, conservant la courbe de la lampe, nous divisons les ordonnées de la courbe solaire par 0,7302, les deux aires seront égales; la quatrième colonne du Tableau précédent donne ces résultats.

Si nous construisons les deux courbes (lampe, soleil : 0,7302), leurs aires seront de même poids, et les deux courbes correspondront à des éclairements égaux. En opérant ainsi, j'ai trouvé, les courbes étant tracées sur une autre feuille (*fig.* 1) :

	Poids.	
Courbe du soleil...	$0^{gr},893$	Erreur moyenne $= \frac{19}{902} = \frac{1}{46}$.
Courbe de la lampe.	$0^{gr},912$	

Cette erreur est de l'ordre de celles que l'on peut com-

Fig. 1.



mettre par suite de l'incertitude du tracé et du découpage des courbes.

Ces deux courbes se coupen t au point M, dont l'abscisse correspond à $\lambda = 582\mu$. Cette radiation es t donc

celle dont l'intensité est la même dans les deux lumières, lorsque les pouvoirs éclairants sont égaux. La comparaison des pouvoirs éclairants relatifs de la lumière solaire et de celle de la lampe se réduit à celle des intensités relatives de la radiation 582.

Pour réaliser rigoureusement une comparaison de ce genre, il suffit donc de se servir d'un spectrophotomètre; celui que j'ai décrit (1) se prête très bien à cet usage. La courbe de graduation de l'instrument étant dressée, on amène le milieu de la fente oculaire sur le point de la graduation qui correspond à $\lambda = 582$; perpendiculairement à son axe, à une distance de $0^m, 20$ environ, on place l'étalon carcel; sa lumière tombe sur le système polarisant, et de là sur le premier réflecteur qui l'envoie sur la demi-fente inférieure. Mais la lumière du carcel est atténuée, dans un rapport inconnu, par les pertes par réflexion et par absorption, à travers les prismes de Nicol et le prisme réflecteur; on place, dans l'axe de l'appareil, un second carcel dont la lumière tombe sur la demi-fente libre, et on l'éloigne à une distance d de la fente, telle que l'égalité des intensités soit égale, les deux sections droites des nicols étant parallèles; l'intensité du champ du carcel dans la fente oculaire est donc $\frac{c}{d^2}$, c étant la valeur du carcel, déduite de sa pesée.

Il suffit alors de remplacer le carcel situé dans l'axe par le champ solaire atténué dans un rapport connu, par une lentille divergente ou par un diffuseur, mais supérieur à celui du carcel; la rotation du nicol polariseur permettra de rétablir l'égalité d'intensité, et celle du champ solaire S sera

$$S = \frac{c}{d^2} \cos^2 a;$$

(1) *Description d'un spectrophotomètre* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXIX, p. 556; 1883.

en la multipliant par le coefficient connu de réduction, on aura celle du champ solaire.

Cette méthode est précise, mais délicate; on peut opérer d'une manière plus simple et plus rapide dans la pratique, en suivant l'une des deux méthodes suivantes :

Première méthode. — Servons-nous d'un photomètre ordinaire de Foucault, et adaptons à l'extrémité du tube tronconique, à laquelle on fixe l'œil, une lunette dont l'objectif à court foyer permet d'obtenir une image très nette du disque et de la ligne de séparation des deux plages (1). Dans le corps de la lunette se trouve un système de deux nicols placés à angle droit, entre lesquels se trouve une lame de quartz perpendiculaire à l'axe, de 9^{mm} d'épaisseur; cette épaisseur a été calculée de manière que son interposition entre les deux nicols croisés donnerait naissance, dans le spectre de la lumière qui les traverse, à deux larges bandes d'interférence situées dans les deux extrémités du spectre, et qui en éteignent presque complètement l'intensité dans ces régions; en allant de ces deux bandes vers la limite du jaune et du vert, où se trouve la radiation 582, l'intensité des lumières transmises varie comme le cosinus carré de l'angle que fait la section droite du second nicol avec les plans de polarisation des diverses radiations qui ont subi, dans la lame de quartz, la dispersion rotatoire, jusqu'à celle pour laquelle ce cosinus est égal à l'unité, et qui ne subit aucun affaiblissement; on conçoit que l'on puisse, par quelques tâtonnements, déplacer un peu ce second nicol, de manière à conserver le maximum d'intensité à toute radiation autre que 582, que l'on voudrait conserver, pour comparer deux lumières autres que celles du soleil et du carcel. Pour y arriver exactement, j'ai tracé la courbe des rotations du plan de polarisation

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCIII, p. 513; 1881.

des diverses longueurs d'onde par 1^{mm} de quartz, déterminées par M. Broch (1), au moyen de la méthode de MM. Fizeau et Foucault; les abscisses étant les longueurs d'onde, j'ai multiplié les ordonnées par l'épaisseur de la lame de quartz, et, le nicol analyseur étant à 90°, j'ai obtenu la position des bandes noires en traçant sur la courbe les points qui correspondent à une rotation de 180°, 360° et leurs multiples, pour lesquelles il y a extinction; j'ai pu ainsi déterminer exactement les régions du spectre éteintes dans le cas de la rectangularité du polariseur et de l'analyseur; une construction analogue donne les lieux d'extinction pour un angle quelconque des deux nicols.

Cet instrument a été construit par M. Duboscq; il a donné de bons résultats avec des lumières très différentes, telles que la lumière Drummond, celle des lampes à arc ou à incandescence, etc...; du reste, la lunette que je viens de décrire s'adapterait tout aussi bien à un photomètre quelconque.

Avec des lumières de teintes très différentes, il donne aux deux plages une teinte d'un vert jaunâtre, très douce à l'œil; avec des lumières de même teinte, il est encore utile, car l'œil se fatigue moins que par l'inspection directe du champ; enfin, on peut, en enlevant la lame de quartz, le transformer en un simple réducteur d'intensité; en tournant l'un des nicols, on affaiblit autant que l'on veut le champ photométrique, et on l'amène à l'intensité la plus favorable pour chaque vue; on peut aussi, le quartz étant supprimé et les nicols tournés près de l'extinction, constater que les teintes, d'abord très différentes quand on fait usage du soleil et du carcel, s'uniformisent de plus en plus pour aboutir à un gris uniforme à mesure que l'intensité diminue.

(1) Broch, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIV, p. 119.

On peut arriver plus simplement, et même d'une manière plus rigoureuse, au même résultat; mais cette seconde méthode, produisant une absorption considérable, est plus spécialement applicable aux foyers très intenses de lumière, tels que le soleil ou les lampes à arc (¹).

1° Une solution de perchlorure de fer exerce une absorption très intense sur la partie la plus réfrangible du spectre; si l'on augmente graduellement l'épaisseur ou la concentration de la solution absorbante, on voit un écran noir recouvrir le spectre en avançant du violet vers le rouge; l'absorption étant complète dans le violet et le bleu, on peut, par l'un ou l'autre des moyens indiqués, la limiter à telle région du spectre que l'on voudra.

2° Une solution de chlorure de nickel produit le même effet sur toute l'étendue du spectre, mais avec une intensité beaucoup plus considérable sur l'extrémité rouge que sur l'extrémité violette.

L'expérience se fait par projection, d'une manière très simple : on projette un spectre intense au moyen de la lumière solaire ou électrique, et l'on place devant la fente un système de deux cuves prismatiques superposées, dont les angles sont égaux et dirigés en sens inverse, de manière à former par leur superposition un milieu à faces parallèles ; l'une de ces cuves est remplie d'eau, et l'autre d'une solution concentrée de perchlorure de fer ou de chlorure de nickel. Le système étant appliqué contre la fente, de manière que l'arête réfringente lui soit parallèle, si on le déplace horizontalement, on interpose sur le trajet du faisceau lumineux un milieu à faces parallèles dont l'absorption varie d'une manière continue, et l'on montre par projection les phénomènes dont je viens de parler.

(¹) *Sur la photométrie solaire* (*Comptes rendus des seances de l'Académie des Sciences*, t. XCV, p. 1271, et t. XCVI, p. 124; 1882-83.

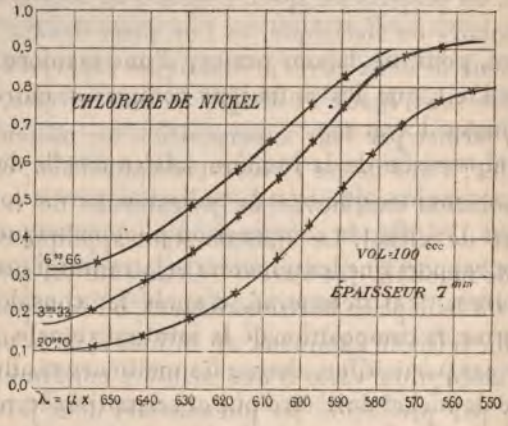
Afin de se rendre compte, d'une manière exacte, de la loi suivant laquelle varie cette absorption, il est utile de déterminer, au moyen d'un spectrophotomètre, la courbe des absorptions exercées par chacune des deux solutions en fonction de la longueur d'onde, lorsqu'on fait varier la quantité de substance absorbante interposée.

Les *fig.* 2 et 3 représentent ces courbes, qui ont été déterminées par M. Malosse, au moyen de mon spectrophotomètre.

Les solutions sont contenues dans des cuves en glace d'une épaisseur de 7^{mm}; une de ces cuves, pleine d'eau distillée, est d'abord placée devant la fente, et l'intensité de la lumière transmise est prise pour unité ; puis, la cuve remplie de la solution à étudier lui ayant été substituée, on détermine l'intensité correspondant aux diverses longueurs d'onde.

Les courbes de la *fig.* 2 représentent l'absorption

Fig. 2.

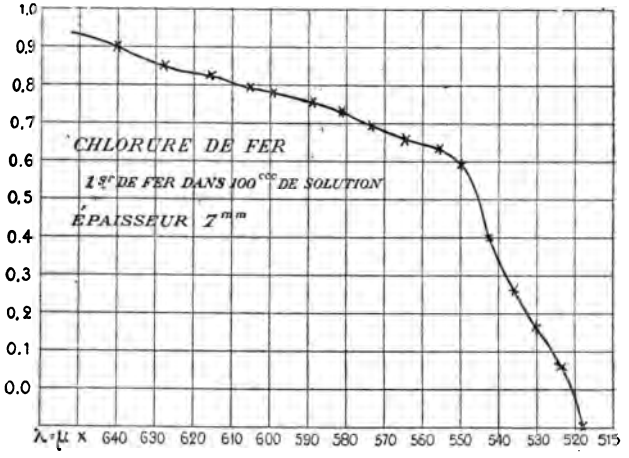


exercée par trois solutions de chlorure de nickel pur cristallisé, contenant chacune, sous un volume de 100^{cc}, $6^{gr}, 66$, $3^{gr}, 33$ et 20^{gr} de sel en dissolution. La *fig.* 3 donne

l'absorption exercée par une solution de perchlorure de fer pur, contenant 1^{gr} de fer métallique par 100^{cc}.

L'examen de ces courbes permet de déterminer d'une manière rigoureuse la quantité de chacune des deux substances absorbantes, qu'il faut faire traverser au faisceau

Fig. 3.



lumineux, pour ne laisser passer, d'une manière appréciable à l'œil, que les radiations comprises entre deux limites fixées d'avance.

La comparaison de la lumière solaire à celle de carcel nous ayant montré que c'est la radiation dont la longueur d'onde est 582, dont la comparaison photométrique donne le même rapport que les pouvoirs éclairants totaux de ces deux sources, j'ai déterminé, d'après les considérations précédentes, la composition de la solution absorbante qui, dans ce cas particulier, donne les meilleurs résultats : le chlorure de nickel doit être pur et cristallisé ; le perchlorure de fer doit être pur et anhydre ; il est bon de se servir du perchlorure sublimé, les solutions de perchlorure étant presque toujours très acides, et sujettes à se réduire faci-

lement à l'état de protochlorure vert, au contact des matières organiques ou des poussières de l'air.

La possibilité d'une pareille réduction est un écueil qu'il faut éviter avec soin, car elle diminuerait beaucoup l'absorption dans le bleu, l'augmenterait dans le rouge, et changerait complètement la nature des radiations transmises.

La solution se prépare de la manière suivante :

Perchlorure de fer anhydre sublimé.....	$22^{gr},321$
Chlorure de nickel cristallisé.....	$27^{gr},191$

sont dissous dans l'eau distillée, et le volume de la solution est amené à être de 100^{cc} à la température de 15°.

Les sels doivent être dissous dans l'eau distillée, dans les proportions indiquées; la solution est alors portée à l'ébullition et saturée de chlore après refroidissement, et le volume initial est rétabli par une addition convenable d'eau distillée récemment, bouillie et refroidie; le liquide est immédiatement enfermé dans une cuve en glace à faces parallèles bouchée à l'émeri. Les cuves dont je me sers dans ce but sont formées d'un anneau plat en verre dressé, de 7^{mm} d'épaisseur, contre les deux faces duquel sont fixées, par simple adhérence au moyen d'une goutte d'eau distillée, deux glaces minces à faces bien parallèles, et serrées ensuite contre l'anneau au moyen de deux plaques en laiton noirci, munies de quatre vis de pression; ces deux plaques portant deux orifices circulaires dont le diamètre est un peu inférieur à celui de la cuve, de manière à ne laisser passer que les rayons qui ont traversé le liquide.

Le liquide est introduit au moyen d'une pipette capillaire par un petit orifice percé dans l'épaisseur de l'anneau, et fermé ensuite par un bouchon à l'émeri. Pour éviter la rupture possible des glaces par suite d'une trop forte pression des vis, il est bon d'interposer entre la cuve

et les plaques de laiton deux rondelles de carton ou de cuir. Des cuves ainsi remplies se conservent très longtemps sans altération.

Sous une épaisseur de 7^{mm}, cette solution ne laisse passer que les radiations comprises entre les longueurs d'onde 630^{μ} et 534^{μ}, avec un maximum vers 580^{μ}; si l'on augmente son épaisseur, ces limites se rapprochent et tendent vers un maximum de 580^{μ} à 582^{μ}, qui est le plus favorable pour la photométrie solaire.

La température exerce une action notable sur le pouvoir absorbant du perchlorure de fer; à mesure qu'elle s'élève, l'absorption va en croissant dans la région la plus réfrangible, et l'écran noir, qui paraissait recouvrir le spectre jusqu'à la limite du vert vers le jaune, s'avance vers le rouge; les limites de longueur d'onde que j'ai précédemment indiquées sont donc variables avec la température, mais, dans les environs de 15°C., ces limites sont sensiblement invariables pour de faibles écarts de température; les observations photométriques deviennent du reste pénibles et même quelquefois impossibles à des températures trop basses ou trop élevées; la température la plus favorable à tous égards est celle de 15°C. Comme je l'ai dit plus haut, le liquide absorbant exerce, même sur les radiations qu'il transmet le mieux, une absorption considérable; il en résulte que, le carcel étant à 1^{m}, le champ photométrique est très affaibli, circonstance qui, rapprochée de la teinte verdâtre du champ, permet d'observer longtemps sans trop de fatigue; mais, pour de très faibles intensités, le champ ne serait pas assez éclairé; on peut, il est vrai, étendre d'eau le liquide absorbant, mais alors sa teinte change et ne donne plus l'égalité aussi facilement; cet inconvénient se manifeste principalement dans l'étude photométrique de la lumière de la lune.

Sous l'épaisseur de 7^{mm}, l'absorption est suffisante pour donner un monochromatisme suffisamment approché; aussi, si l'on regarde à travers cette solution des objets éclairés par la lumière du jour, la flamme d'une lampe, un foyer allumé, etc., tous ces objets présentent une teinte identique d'un vert jaunâtre uniforme.

On peut donc, par l'une ou l'autre des trois méthodes indiquées, selon le degré de précision que l'on voudra obtenir, comparer des lumières de teintes différentes sans aucune hésitation, et sans fatigue pour l'œil; il est facile de constater ensuite qu'en rétablissant les teintes des lumières, la méthode ordinaire d'évaluation donne, quoique plus difficilement, des résultats qui, avec divers observateurs, et en multipliant les déterminations, se distribuent également de part et d'autre du nombre obtenu par l'égalisation des teintes.

La longueur d'onde 582, qui réalise la comparaison monochromatique de la lampe et de la lumière solaire, ne conviendra pas exactement à celle de la lampe et de toute autre source de température d'émission différente de celle du soleil. Si l'on se base sur la théorie des radiations émises par les corps incandescents (1), on verra que, si le maximum d'énergie se déplace vers le violet à mesure que la température d'émission s'élève, le maximum de pouvoir éclairant doit aussi se déplacer dans le même sens; or, la lampe modérateur qui est la source lumineuse qui correspond à la température la plus basse d'émission (2) a son maximum d'éclairement à la radiation 592^{μ}, et le soleil, qui représente la limite opposée, c'est-à-dire la tem-

(1) *Étude des radiations émises par les corps incandescents. Mesures optiques des hautes températures* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIX, p. 472; 1880.

(2) *Ibid.*, p. 503.

pérature la plus haute d'émission, a son maximum à 564$^{\mu}$; donc, les maxima de pouvoir éclairant de toutes les autres sources, dont la température d'émission est comprise entre ces deux (nous en exceptons naturellement les corps incandescents dont la température est inférieure à 2000°, et qui ne sont jamais employés comme source de lumière), auront leur maximum d'éclairement compris entre ces deux limites; si, pour chacune de ces sources comparées au carcel, nous faisions les mêmes déterminations que nous avons citées pour le soleil et le carcel, l'ordonnée d'intersection, et par suite la longueur d'onde dont le pouvoir éclairant donne le même rapport que celui des lumières totales, tomberaient entre ces deux mêmes limites.

Le maximum 582, que donne la solution dont nous avons donné la composition, est assez peu écarté des deux maxima 592 et 564, ainsi que des deux limites 630 et 534, pour que les radiations transmises, correspondantes à ces longueurs d'onde, conservent une intensité suffisante pour permettre une comparaison exacte; je m'en suis assuré en faisant les comparaisons photométriques, d'abord en me servant de la solution indiquée, puis à l'œil nu, en affaiblissant les deux plages par l'emploi de la lunette à nicols sans quartz, jusqu'à faire disparaître toute impression de couleurs distinctes; les résultats ont été les mêmes dans les deux cas, quoique dans le second la détermination soit plus difficile, en raison de l'extrême faiblesse du champ rétinien. La méthode s'applique donc à toutes les lumières employées pour l'éclairage et, à ce titre, elle est d'un usage général.

NOUVELLE MÉTHODE POUR MESURER LA CHALEUR DE COMBUSTION DU CHARBON ET DES COMPOSÉS ORGANIQUES;

PAR MM. BERTHELOT ET VIEILLE.

Les méthodes suivies jusqu'à ce jour pour la détermination de la chaleur de combustion du charbon et des composés organiques laissent beaucoup à désirer. Elles offrent en pratique de grandes difficultés, dues à ces deux causes : que la combustion par un courant d'oxygène exige un temps assez long et, par suite, comporte une correction notable; et surtout que cette combustion n'est jamais complète et donne constamment naissance à une certaine dose d'oxyde de carbone et de carbures d'hydrogène incomplètement brûlés. La dernière circonstance notamment a entraîné des erreurs considérables dans les premières mesures qui ont été faites de la chaleur de combustion du carbone par Dulong et, par suite, dans les discussions sur l'origine de la chaleur animale.

Favre et Silbermann, lors de leurs nombreuses déterminations, ont paré à cette cause d'erreur en faisant passer les gaz de la combustion (privés d'abord d'acide carbonique) sur une colonne d'oxyde de cuivre, de façon à les oxyder complètement et à permettre de peser l'acide carbonique et l'eau de nouvelle formation. Mais ce procédé même ne fournit pas une correction absolument rigoureuse, car celle-ci varie avec la nature des gaz combustibles (1). Il entraîne d'ailleurs une très grande complication dans les appareils : la combustion calorimé-

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 245.

trique et la combustion analytique complémentaire devant être conduites parallèlement par deux personnes distinctes.

De là les tentatives faites à diverses reprises pour brûler les matières organiques au moyen du chlorate de potasse. Ce procédé, fort imparfait à l'origine, est devenu beaucoup plus exact entre les mains de M. Stohmann dans ces derniers temps. Toutefois nous le regardons comme moins sûr que la combustion par l'oxygène pur.

C'est pour obvier à ces difficultés et pour tâcher d'annuler les corrections qui en résultent que l'un de nous a imaginé la bombe calorimétrique (1), dans laquelle la combustion s'opère au moyen de l'oxygène pur et par détonation : ce qui la rend à la fois totale et instantanée. Il a mesuré par cette voie la chaleur de combustion de tous les gaz hydrocarbonés et des composés organiques volatils les plus importants.

Mais cette méthode ne s'applique pas aux charbons, ni aux composés fixes ou peu volatils. L'étude des charbons et celle des dérivés divers des hydrates de carbone offrait d'ailleurs pour nous un intérêt tout particulier, à cause du rôle que ces matières présentent dans la fabrication de la poudre, et dans la formation des composés nitriques explosifs. C'est ainsi que nous avons été conduits à imaginer de nouvelles dispositions, qui permissent de brûler un corps hydrocarboné, quel qu'il fût, dans la bombe calorimétrique; toujours à volume constant, dans un intervalle de temps extrêmement court, et sans les corrections auxiliaires dues à une combustion imparfaite.

Nous avons appliqué d'abord une méthode mixte à la combustion des matières fixes, méthode qui consiste à les mélanger avec du perchlorate de potasse et à enflammer le mélange dans une atmosphère d'oxygène, au sein de la

(1) *Sur la force des matières explosives*, t. I, p. 225.

bombe calorimétrique. On obtient ainsi des combustions totales, en vase clos et à volume constant, sans faire intervenir la chaleur de dissolution du chlorure de potassium, ni les données auxiliaires que nécessite l'emploi du chlorate de potasse dans les autres procédés.

Le perchlorate d'ailleurs diffère si peu du chlorure par sa chaleur de formation, que sa destruction, même incomplète, n'entraîne que des corrections insignifiantes ou négligeables. Enfin il donne lieu à des combustions beaucoup plus régulières. Nous avons publié, dans ce Recueil, diverses expériences faites par ce procédé sur l'acide picrique et les picrates : la présence d'une atmosphère d'oxygène pur ayant d'ailleurs pour effet de compléter les combustions.

Cependant l'emploi de l'oxygène pur et isolé nous semble préférable pour la combustion. Il s'agit seulement de réaliser une combustion complète, sans trace d'oxyde de carbone ou de carbure d'hydrogène.

Nous avons trouvé qu'on y parvient en effet, en opérant dans l'oxygène comprimé à 7 atmosphères environ, et avec un poids de combustible tel, que la proportion d'oxygène consommé ne surpasse pas 30 à 40 centièmes de sa quantité initiale. Ces conditions sont faciles à réaliser au moyen d'une petite pompe de compression; elles s'appliquent à tout corps qui n'émet pas des vapeurs douées d'une tension sensible à la température ordinaire.

On peut même pousser la compression jusqu'à 25 atmosphères : ce qui permet de brûler un poids de matière trois fois plus considérable, et ce qui augmente proportionnellement les élévations de température dans le calorimètre et, par suite, la précision des mesures.

Reproduisons ici le dessin de la bombe calorimétrique, afin de donner plus de clarté aux explications.

La *fig.* 1 représente la bombe ajustée, telle qu'on la dépose dans le calorimètre.

La *fig.* 2, le récipient de platine doublé de fer à l'intérieur.

Fig. 1.

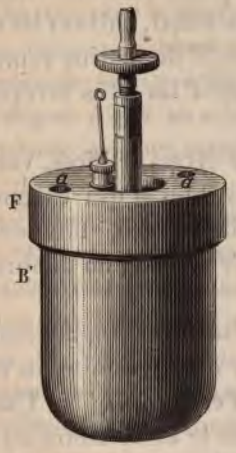
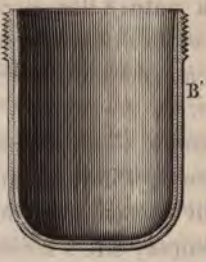


Fig. 2.



La *fig.* 3 représente la tête de la bombe, ajustée à frottement, toute en platine, sauf une plaque extérieure d'acier de renforcement. Le robinet à plateau et à vis KCS est

Fig. 3.

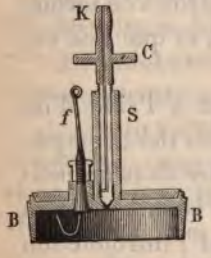
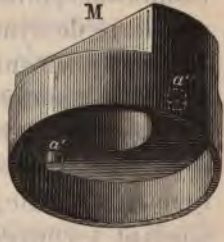


Fig. 4.

Fig. 5.



ajusté au centre de cette tête; ainsi qu'un fil de platine *f* destiné à amener le courant électrique.

La *fig.* 4 représente le couvercle d'acier employé pour serrer la tête sur le récipient.

La *fig.* 5 représente un écrou qui sert à visser ce couvercle. On trouvera une description plus complète de cet

appareil et de son emploi dans le Traité *Sur la force des matières explosives*, t. I, p. 245.

La matière combustible est posée sur une feuille de platine, ou sur une toile du même métal, suivant les cas, et le tout suspendu à l'aide du gros fil de platine représenté dans la *fig.* 3, dans les conditions les plus favorables à l'inflammation.

Celle-ci peut être produite par divers artifices, variables avec la nature des corps combustibles et qui exigent une étude et des tâtonnements préliminaires, tâtonnements faciles à exécuter d'ailleurs à l'air libre et en dehors de la bombe.

Quand il s'agit du charbon, du coton, ou des matières analogues, l'inflammation peut être produite au moyen d'un fil métallique rougi par l'électricité (1). Une fois commencée, elle s'accomplit dans le calorimètre en quelques secondes, parfois même avec un bruit spécial, analogue à celui qui résulte d'une explosion en vase clos.

S'agit-il d'un liquide, ou d'un solide n'émettant pas de vapeurs appréciables à la température ordinaire, on peut le mélanger avec de la silice, ou avec toute autre poudre incombustible, infusible et irréductible, de façon à en former une sorte de dynamite, disposée en cône, et que l'on enflamme également à l'aide du fil rougi.

On peut aussi amorcer l'inflammation à l'aide d'un fragment de coton, pesé d'avance et dont on tient compte.

Si le corps émet des vapeurs, on le place dans un petit tube en ampoule, de façon à n'en perdre aucune portion pendant les manipulations qui précèdent l'introduction dans la bombe, et la clôture de celle-ci. L'inflammation peut alors se produire au moyen de l'étincelle électrique. Mais elle exige des tours de main spéciaux pour chaque

(1) Par exemple, une spirale de fer pesant 2 à 3 centièmes de poids du charbon [illegible] la chaleur de combustion (oxyde magnétique) s'élève au [illegible] centième de celle du charbon.

groupe de substances, tours de main sur lesquels nous aurons occasion de revenir.

La forme de la bombe employée permet de remplir le calorimètre avec le plus petit volume d'eau possible, condition nécessaire pour que l'élévation de température, et par conséquent la précision de la mesure, atteigne son plus haut degré. Ainsi une bombe jaugeant 200 à 250^{cc} peut être placée dans un calorimètre ne contenant pas plus de 550^{cc} d'eau.

La clôture de la bombe résulte de l'adhérence du bord de la tête contre le vase inférieur, adhérence qui a lieu par suite du contact du platine contre le platine, assuré par le serrage. Elle doit être telle qu'aucune bulle de gaz ne s'échappe à travers l'eau, ni pendant la compression de l'oxygène, ni au moment de la détonation : condition d'autant plus facile à réaliser que la compression intérieure tend à augmenter l'adhérence des surfaces. Quant au surplus, les manipulations sont les mêmes que celles décrites dans le Mémoire relatif à la mesure des chaleurs de combustion des gaz par détonation (1).

La mesure calorimétrique proprement dite ne dure pas plus de trois à quatre minutes ; au lieu des quinze à vingt-cinq minutes exigées par les méthodes anciennes.

La combustion est d'ailleurs totale, comme nous l'avons vérifié en recueillant ensuite les gaz produits et en absorbant l'acide carbonique par la potasse. Le résidu ne renferme aucun gaz combustible, d'après des analyses faites à un millième près.

Ces analyses se font en ajoutant au mélange la moitié de son volume de gaz tonnant et en faisant brûler le tout dans un eudiomètre : il ne doit pas se former trace d'acide carbonique, et le volume du gaz doit se retrouver à la fin le même qu'avant l'addition du gaz de la pile : ce que nous avons pris soin de vérifier chaque fois.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXIII, p. 160.

Cependant cette condition cesse d'être réalisée, lorsque la proportion de l'oxygène consommé au moment de la combustion calorimétrique surpasse la moitié de sa quantité initiale : on voit alors apparaître l'oxyde de carbone et les produits ordinaires d'une combustion incomplète; c'est-à-dire qu'on rentre dans les corrections et dans certaines des causes d'erreurs des anciennes méthodes.

En définitive, on obtient ainsi la chaleur de combustion à volume constant. Pour le carbone pur, elle est la même que la chaleur de combustion à pression constante, l'acide carbonique remplaçant l'oxygène, à volumes gazeux égaux. Mais, pour les composés hydrocarbonés, l'oxygène employé à la formation de l'eau disparaissant sans donner lieu à un volume égal de vapeur d'eau, il y a lieu à faire les corrections ordinaires indiquées par la théorie [1], si l'on veut obtenir la chaleur de combustion à pression constante. Dans ces corrections, il est permis d'admettre que l'eau formée se condense entièrement sous forme liquide, pourvu que l'on ait soin que l'oxygène primitif soit saturé de vapeur d'eau, avant d'être introduit dans la bombe : circonstance grâce à laquelle celle-ci renferme même un peu d'eau condensée sur ses parois pendant la compression.

Nous nous bornerons à donner aujourd'hui la détermination de la chaleur de combustion de la cellulose (coton), et celle de divers charbons employés dans la fabrication de la poudre. On a opéré sur un poids connu de matière séchée à l'étuve, poids voisin de $0^{gr},500$. L'analyse de chaque charbon (carbone, hydrogène et cendres) a été faite d'ailleurs à l'avance et séparément.

CHALEUR DE COMBUSTION A VOLUME CONSTANT.

Cellulose (*coton*). Pour 1^{gr} (matière sèche, cendres déduites), nous avons obtenu.....	$4^{Cal},200$: moyenne de deux déterminations.

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 115.

Voici les données individuelles de ces deux déterminations rapportées à

	Cal
$C^{12}H^{10}O^{10} = 162^{gr}$....	679,8
	681,0
Moyenne...	680,4

On en tire, pour la chaleur de combustion à pression constante (l'eau supposée liquide) : $681^{Cal},8$.

Nous avons déduit, il y a quelques années, des expériences de MM. Vieille et Sarrau sur le coton-poudre, ce résultat : que la chaleur de combustion du coton devait être voisine de $4^{Cal},140$ sous l'unité de poids. M. Gottlieb a trouvé récemment par la méthode ordinaire : $4^{Cal},155$.

La concordance de tous ces chiffres montre que ce nombre important peut être regardé comme connu avec une exactitude suffisante.

Si l'on compare la chaleur de combustion de la cellulose avec celle du carbone (rapporté à l'état de diamant) qu'elle renferme, celle-ci étant, pour $C^{12} = 72^{gr}$, égale à 564^{Cal}; on constate en faveur de la cellulose un excès de $117^{Cal},8$, c'est-à-dire d'un cinquième environ.

Les hydrates de carbone renferment donc un excès d'énergie, par rapport au carbone et à l'eau qu'ils peuvent fournir par leur décomposition. Cet excès rapporté au carbone, $C^2 = 12$, serait de $19^{Cal},6$: ce qui fait $113^{Cal},6$ pour la combustion du poids atomique $C^{12}H^{10}O^{10} = 162^{gr}$ de la cellulose.

Cette conclusion générale avait déjà été signalée par l'un de nous, il y a vingt ans, dans ses études sur la chaleur animale et les fermentations. Il en avait aussi appliqué les conséquences à l'étude de l'énergie de la poudre de guerre. Un tel excès se retrouve en effet, en partie, comme nous allons le montrer directement, dans la combustion du charbon roux employé pour la fabrication de la poudre et des autres dérivés de la cellulose, renfermant encore une partie de son oxygène et de son hydrogène.

I. — *Charbon roux.*

Deux analyses.		Chaleur de combustion à volume constant pour 1^{gr}.	Chaleur de combustion du carbone calculée pour $C^2 = 12^{gr}$, en déduisant l'oxygène à l'état d'eau et en supposant l'hydrogène excédant lib
		Cal	Cal
C.....	69,35	6,660	102,02
H.....	5,28	»	»
Cendres.....	0,63	»	»
O.....	24,74	»	»

II. — *Autre.*

C.....	64,82	5,970 (2 déterminations).	98,5
H.....	5,50	»	»
Cendres.....	0,83	»	»
O.....	28,85	»	»

III. — *Charbon noir.*

C.....	90,13	8,100 / 8,074 } Moyenne 8,087	95,2
H.....	3,37	»	»
Cendres.....	1,76	»	»
O.....	4,74	»	»

IV. — *Autre.*

C.....	90,92	8,090	95,4
H.....	3,35	»	»
Cendres.....	1,48	»	»
O.....	4,25	»	»

V. — *Charbon de moelle de sureau* (1).

C.....	70,90	6,105	91,5
H.....	5,06	»	»
Cendres.....	2,21	»	»
O.....	21,83	»	»

(1) Perte d'eau, à 100° : 6,44. Les analyses et les combustions ont toutes porté sur l matière desséchée à 100°.

Les nombres de calories obtenus ne comportent qu'une très petite correction pour être ramenés à pression constante.

Ces résultats sont significatifs. Ils montrent en effet :

1° Que les charbons roux, employés dans la fabrication de la poudre, renferment un excès d'énergie par rapport à leurs éléments, carbone et hydrogène; toujours en supposant l'oxygène combiné sous forme d'eau.

2° Cet excès d'énergie est moindre que pour la cellulose : une partie de l'énergie a donc été perdue au moment des décompositions pyrogénées. Ainsi celles-ci ont un caractère exothermique; circonstance qui en explique à la fois la facilité et la complexité.

En effet, les combinaisons exothermiques ont pour caractère de se décomposer facilement, et en vertu de leur énergie propre; l'échauffement jouant surtout le rôle d'agent déterminant dans leur décomposition. Cette dernière donne lieu à des produits qui peuvent varier avec les circonstances et les corps mis en contact, selon que l'énergie interne du composé primitif se dépense plus ou moins complètement.

En raison de cette variabilité des produits finals, l'excès thermique des divers charbons, comparés au carbone pur, peut aussi varier et il n'est pas absolument corrélatif de leur pauvreté en carbone : c'est ce que montrent les résultats obtenus avec le charbon n° II, comparé au n° I. Le n° II étant plus oxydé, — car il contient la même dose d'hydrogène et moins de carbone, — il en résulte que pour cette substance l'union de l'oxygène demeuré combiné au carbone avait dégagé plus de chaleur.

3° Le charbon, obtenu par une action de la chaleur plus lente et plus régulière — comme il arrive pour les parties centrales de la moelle de sureau carbonisée dans la branche même — avait perdu au contraire, dans l'échantillon étudié par nous, son excès d'énergie et même au

delà; circonstance fort intéressante et qui montre que l'énergie apportée à la poudre par les charbons qui la constituent (1) ne peut pas être évaluée d'après la seule connaissance de leur composition centésimale en carbone, hydrogène et oxygène.

Ainsi l'état propre de combinaison de ces éléments dans les charbons est très important; car il peut faire varier de près d'un dixième la chaleur de combustion, avec des compositions presque identiques.

Le mode de carbonisation des charbons joue donc un rôle essentiel, et l'énergie des charbons devra être l'objet d'expériences calorimétriques spéciales, pour chaque variété et procédé de fabrication.

Il est probable qu'il en est de même de certaines houilles et que les discussions récemment élevées sur ce point sont dues à quelque circonstance analogue.

4° Les charbons noirs, obtenus sous l'influence d'une température plus haute, se rapprochent au contraire de la chaleur de combustion du carbone pur; l'excès d'énergie ayant achevé de se dissiper, par suite de l'élévation de la température et de la durée de l'échauffement, conformément à ce que l'on sait de certains oxydes métalliques fortement calcinés.

SUR LA VITESSE DE PROPAGATION DE LA DÉTONATION DANS LES MATIÈRES EXPLOSIVES SOLIDES ET LIQUIDES;

PAR M. BERTHELOT.

La vitesse avec laquelle se propagent les réactions des corps explosifs joue un rôle capital dans leur étude et règle

(1) BERTHELOT, *Sur la force des matières explosives*, t. II, p. 305.

leurs effets. Elle se présente avec un caractère tout différent, suivant qu'il s'agit du régime de combustion ordinaire, seul connu autrefois lorsque la poudre noire était la principale matière explosive; ou bien du régime de détonation, propre à la dynamite, à la poudre-coton et aux substances analogues. La découverte de l'onde explosive a expliqué cette diversité et rendu compte des propriétés extraordinaires des nouvelles matières explosives. C'est l'étude des mélanges gazeux détonants qui nous a permis, à M. Vieille et à moi, d'établir l'existence de l'onde explosive et d'en définir les caractères fondamentaux (1); étude plus facile en raison de la constitution relativement simple des systèmes gazeux. Il serait fort important de poursuivre les mêmes recherches sur les systèmes liquides et solides; mais, en raison de leurs propriétés et de la difficulté de les disposer en cylindres continus et de diamètre constant, ces systèmes se prêtent mal à une discussion aussi approfondie. Néanmoins, il paraît de quelque intérêt de faire connaître ici les résultats observés depuis quelques années dans cette direction par la Commission des substances explosives; résultats qui viennent étendre et compléter ceux que M. Abel, en 1874, et les officiers du Génie autrichien, en 1875, avaient déjà obtenus dans la même direction. Ceux que je vais exposer ont été réalisés grâce au dévouement collectif des membres de notre Commission, et il serait dès lors injuste de les attribuer à quelqu'un d'entre eux en particulier. Cependant il me sera permis de dire que M. le colonel Sébert et M. Vieille ont pris surtout part à ces pénibles et dangereuses expériences.

Les essais ont porté sur le coton-poudre et sur l'amidon-poudre, comprimés dans des tubes métalliques, à des densités de chargement variables; sur le coton-poudre granulé, sur la nitromannite et sur la dynamite, également

(1) *Sur la force des matières explosives*, t. I, p. 133.

introduits dans des tubes semblables. On a opéré aussi sur la nitroglycérine liquide, et même sur la panclastite au sulfure de carbone, mélange liquide et extrêmement volatil, formé de volumes égaux de sulfure de carbone et d'acide hypoazotique liquide.

Les tubes employés étaient en plomb, en étain, ou en métal anglais. Leur diamètre était très petit, 1^{mm} à 2^{mm} seulement à l'intérieur. Leur longueur a atteint 100^{m} et même 200^{m}. La matière explosive y était répartie d'une manière continue et, autant que possible, uniforme.

La plupart des mesures ont été effectuées à l'aide du *vélocimètre*, appareil établi pour l'étude du mode de combustion des poudres, par la détermination de la loi du recul des bouches à feu, et que M. le colonel Sébert a fait connaître à l'Académie, à la séance du 22 juillet 1878. Cet appareil avait dû être légèrement modifié, de façon à permettre de mettre en mouvement à la main la lame noircie qui reçoit les enregistrements et de produire automatiquement, par ce mouvement même, l'inflammation de l'amorce détonante, placée à l'extrémité du tube rempli de matière explosive. Des fils conducteurs très fins entouraient le tube, de distance en distance, par exemple de 25^{m} en 25^{m}. Ces fils, isolés du tube par l'interposition d'une bande de papier roulé, étaient parcourus par autant de courants électriques indépendants, aboutissant aux petits électro-aimants enregistreurs de l'appareil. Ces fils étant rompus l'un après l'autre par le passage de la détonation, les enregistreurs donnaient autant de signaux successifs sur la lame noircie de l'appareil. Un diapason vibrant, entretenu électriquement, donnait, en même temps, une échelle des durées sur cette même lame, à côté des signaux enregistrés.

Pour d'autres expériences, cet appareil a été remplacé par un chronographe de chute, dont M. le colonel Sébert fait également usage pour les expériences balistiques. Dans cet

appareil, un poids tombant en chute libre devant une règle noircie entraînait, suivant la loi de la chute des corps, de petits enregistreurs Marcel Deprez, qui étaient mis en relation, comme précédemment, avec des fils conducteurs, répartis de distance en distance sur la longueur des tubes remplis de matières explosives.

Enfin, dans certains cas, on a fait usage simplement des chronographes Le Boulengé, qui sont si fréquemment employés pour la mesure des vitesses des projectiles. On employait, soit un seul de ces appareils, soit deux appareils semblables conjugués. Dans le premier cas, on mesurait l'intervalle de temps qui séparait la rupture de deux fils conducteurs, entourant les extrémités d'un tube rempli d'explosif. Dans le deuxième cas, on mesurait deux intervalles de temps semblables, correspondant aux durées de détonation de deux portions successives du même tube.

Citons le détail de quelques expériences, prises comme types.

I.

27 SEPTEMBRE 1882.

On a rempli de nitroglycérine, par aspiration, des tubes en plomb de 6^{mm} de diamètre intérieur et de 10^{mm} de diamètre extérieur. Le passage de l'onde explosive est enregistré par la rupture de fils fins de cuivre, dans lesquels passe le courant d'un appareil Le Boulengé, réglé pour la mesure de temps très courts. Le tube est amorcé par une capsule de $1^{gr},5$ de fulminate, logée dans l'une des extrémités du tube et baignant dans la nitroglycérine.

Premier coup de feu. — Longueur du tube entre les interrupteurs : $14^{m},46$.

Le premier interrupteur est placé à 4^{cm} en arrière du détonateur; le deuxième interrupteur est disposé à 4^{cm} de l'autre extrémité du tube, fermée par un tube de caoutchouc muni d'une pince :

			Temps. s
Mesure chronographique.	Disjonction....	476,8	0,311768
	Signal.....	435,0	0,297788
			0,013980

Vitesse..... $1034^{m},4$

Deuxième coup de feu. — Longueur du tube : $11^{m},77$.

Le premier interrupteur est placé à 2^{cm} en arrière de la capsule; le deuxième interrupteur à 25^{cm} de l'autre extrémité, pour éviter l'influence d'un ralentissement dans la détonation au bout du tube. L'extrémité du tube a été aplatie à la pince :

			Temps. s
Mesure chronographique.	Disjonction....	476,8	0,311768
	Signal.....	442,3	0,300277
			0,011491

Vitesse..... $1024^{m},3$

II.

12 JUIN 1884.

Détonation d'un tube de 4^{mm} en étain, chargé de coton-poudre à l'hydrocellulose.

Vélocimètre chronographe à diapason électrique.

Vélocimètre n° 4. Diapason n° 13 A.	Nombre de périodes à la seconde.	507,2
	Durée de la période.....	$T = 0^{s},001972$

Lecture des signaux des enregistreurs.

Enregistreur n° 1.	Distance à l'origine.	Période comprenant le signal. Commencement.	Fin.	Longueur.	Distance du signal au commencement.	Rapport de cette distance à la longueur de la période.	Nombre exact de périodes correspondant au signal.	Durée correspond. au signal en millièmes de seconde.	Retard des enregistr. et durée corrigée des signaux.	Lecture du tracé du diapason. Numéro des période.	Cotes des périodes.
Origine du tracé.....	0,00	»	»	»	»	»	»	»	»	0	114,85
Mesure du retard. { Tracé sans vitesse.	117,27	114,85	119,48	4,68	2,42	0,52	0,52	1,0254	»	1	119,48
Mesure du retard. { Tracé en marche..	117,87	114,85	119,48	4,63	3,02	0,65	0,65	1,2813	0,2564		
Signal.....	201,00	197,99	204,07	6,08	3,01	0,50	15,50	30,5660	30,3096	15	97,79
Enregistreur n° 2.											
Origine du tracé.....	0,00	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Mesure du retard. { Tracé sans vitesse.	116,95	114,85	119,48	4,63	2,10	0,45	0,45	0,8874	»	16	204,07
Mesure du retard. { Tracé en marche..	118,45	114,85	119,48	4,63	3,60	0,78	0,78	1,5382	0,6508	17	210,59
Signal.....	215,67	210,59	217,40	6,81	5,08	0,75	17,75	35,0030	34,3522	18	217,40

Vitesses obtenues.

	Distance.	Durées en millièmes de seconde.	Vitesse.
Du premier au deuxième interrupteur.....	25m	4,0426	6184m

Passons en revue les diverses matières explosives sur lesquelles nous avons opéré.

1° Coton-poudre pulvérulent comprimé.

1° Dans une première série d'expériences, faites en 1879, la vitesse moyenne, prise sur des tubes de 100^m environ de longueur, a varié de

$$3903^m \text{ à } 4267^m$$

par seconde, pour les *tubes en plomb* de 4 millimètres de diamètre extérieur (trois expériences).

Et de

$$4818^m \text{ à } 6238^m$$

pour les *tubes en étain* de même diamètre (deux expériences). Mais la densité de chargement était plus forte dans ces derniers que dans les premiers. Elle était en effet voisine de 1,4 dans les tubes en étain et variait de 0,9 à 1,2 dans les tubes en plomb. Deux conditions simultanées ont donc pu concourir à faire varier la vitesse.

2° Dans une seconde série d'expériences, faites en 1884, sur du coton-poudre semblable, à densité de chargement variant de 1 à 1,2, et contenu dans des *tubes en plomb* de 4^{mm} de diamètre extérieur, la vitesse moyenne, mesurée sur des longueurs de 100^m environ, a varié de

$$4952^m \text{ à } 5500^m \text{ (9 expériences)},$$

et de

$$4749^m \text{ à } 5133^m,$$

pour des *tubes semblables recouverts de tresse* (trois expériences).

Ces valeurs ne diffèrent pas sensiblement.

Dans un même tube, la vitesse, mesurée sur des intervalles successifs de 25^m, a varié de

$$4671^m \text{ à } 5980^m :$$

il en résulte qu'elle est moindre à l'origine que plus loin, conformément à ce qui se passe dans la période d'état variable qui précède l'établissement de l'onde explosive (¹). La moyenne générale des vitesses est de

$$5200^{m}.$$

Observons ici que les résultats ne sont pas très réguliers; ce qui paraît dû à la difficulté d'obtenir des tubes de plomb d'un diamètre intérieur uniforme. En outre, la durée du phénomène peut être influencée par le temps nécessaire pour détruire le tube enveloppant. Pour avoir des expériences tout à fait régulières, il faudrait pouvoir opérer dans des tubes qui résistassent; ce que nous n'avons réalisé jusqu'à présent que dans les expériences faites sur les systèmes gazeux, lesquels développent des pressions bien plus faibles. Nous comptons reprendre cette question d'une façon plus approfondie.

3° Avec le même produit contenu dans un *tube d'étain* et ayant généralement une densité de chargement un peu plus forte, c'est-à-dire dépassant légèrement 1,2, la vitesse moyenne a varié de

$$5736^{m} \text{ à } 6136^{m}$$

pour les tubes de 4^{mm} de diamètre extérieur; et de

$$5845^{m} \text{ à } 6672^{m}$$

pour les tubes de $5^{mm},5$ de diamètre.

3° Coton-poudre à l'hydrocellulose (12 *juin* 1884).

Citons à l'appui des observations précédentes le résultat suivant :

(¹) *Sur la force des matières explosives*, t. I, p. 160.

Vitesse par seconde :

		m
(25^{m}) du 2e au 3e interrupteur	....	6339
(25^{m}) du 3e au 4e »	....	5932
(25^{m}) du 4e au 5e »	....	6435
Vitesse moyenne	....	6242

Ces derniers résultats montrent que la vitesse croît avec le diamètre, la propagation du phénomène étant ralentie dans les tubes trop étroits; toujours comme nous l'avons établi pour l'onde explosive (1). Il y a pourtant cette différence dans les expériences, que les tubes renfermant les mélanges gazeux détonants subsistent; tandis que les tubes renfermant le coton-poudre sont anéantis par l'explosion : les conditions de propagation sont rendues par là même bien plus compliquées.

Nous avons aussi fait varier les diamètres dans un même tube avec le coton-poudre à l'hydrocellulose; la vitesse, mesurée depuis l'origine, sur des intervalles successifs de 25^{m}, a varié de

5536^{m} à 6124^{m}

dans les tubes de 4^{mm} (extérieur); et de

5634^{m} à 6095^{m}

dans les tubes de 5^{mm},5 : accélération conforme à ce qui a été dit plus haut.

La moyenne générale des vitesses est de

5916^{m}

pour les tubes d'étain de 4^{mm} (extérieur) et de

6100^{m}

pour les tubes de 5^{mm},5.

(1) *Sur la force des matières explosives*, t. I, p. 147.

La comparaison des résultats de la deuxième et de la troisième série, dans des tubes de même diamètre et avec des densités de chargement à peine supérieures pour l'étain, semble indiquer que la propagation est un peu plus rapide dans les *tubes d'étain* (5916^{m}) que dans les *tubes de plomb* (5200^{m}); peut-être parce que le premier métal résiste un peu plus longtemps que le second à l'effort de l'explosion qui détruit le tube.

3° Coton-poudre granulé.

On a opéré sous des densités de chargement inégales : par exemple, à forte densité, voisine de 1,2; et à faible densité, voisine de 0,67.

Fortes densités de chargement.

A forte densité, le coton-poudre granulé a été placé dans un tube de 4^{mm} de diamètre extérieur et de 2^{mm} de diamètre intérieur, sous la charge de $3^{gr},38$ par mètre courant, à la densité de chargement d'environ 1,17. Il a donné une vitesse moyenne de

4770^{m} (1 expérience) par seconde,

chiffre qui ne sort pas des limites observées plus haut.

Dans des *tubes en plomb* de $5^{mm},5$ (diamètre extérieur) et $3^{mm},15$ (diamètre intérieur moyen), à la densité de chargement d'environ 1,27, la charge par mètre courant étant $9^{gr},70$, et la longueur totale de 34^{m}, la même matière a donné une vitesse moyenne de

5406^{m} (1 expérience).

Cette vitesse plus grande résulte à la fois de l'accroissement du diamètre et de celui de la densité de chargement.

Faibles densités de chargement.

On a opéré dans des *tubes de plomb* de $10^{mm},6$ de diamètre extérieur ($6^{mm},1$ de diamètre intérieur), à la densité de chargement d'environ 0,67, la charge par mètre courant étant en moyenne de 29^{gr}.

Dans une autre série, les diamètres extérieurs étaient $8^{mm},44$, et les diamètres intérieurs $3^{mm},77$; la densité de chargement : 0,73; la charge par mètre courant : $11^{gr},15$.

La vitesse moyenne obtenue a varié de

3767^{m} à 3795^{m} (2 expériences).

Ce ralentissement résulte évidemment de la diminution considérable de la densité de chargement, laquelle rend la charge de plus en plus discontinue.

Enfin il est nécessaire de rappeler ici que M. Abel, en opérant avec le coton-poudre comprimé sec, placé à l'air libre en traînées continues, avait observé des vitesses de

5320^{m} à 6080^{m}.

Avec le coton-poudre contenant 20 pour 100 d'eau :

6090^{m}.

Avec le coton-poudre nitraté :

4712^{m} et 4865^{m}.

Des charges de coton-poudre, placées dans un tube de fer et séparées par des intervalles de 1^{m}, lui ont donné

1800^{m};

la transmission étant ralentie à cause de la discontinuité.

4° Amidon-poudre.

L'amidon-poudre, dans un *tube d'étain* de 4^{mm} de diamètre extérieur, à la densité de chargement d'environ 1,2, nous a donné :

Première expérience.

Du 2e au 3e	interrupteur.....	5585m
Du 3e au 4e	»	5031
Du 4e au 5e	»	5051
	Moyenne.....	5222

Deuxième expérience.

Du 1er au 2e	interrupteur.....	5685m
»	»	6184
»	»	5488
»	»	5441
	Moyenne.....	5674

Dans un *tube d'étain* de $5^{mm},5$ de diamètre extérieur, la même matière, sous la même densité de chargement, a donné :

Du 2e au 3e	interrupteur.....	5635m
Du 3e au 4e	»	6154
Du 4e au 5e	»	5660
	Moyenne.....	5816

(1 expérience) : ce qui indique encore une certaine accélération avec l'accroissement du diamètre.

Dans un *tube de plomb* de 4^{mm} (extérieur), on a trouvé, avec la même matière, pour une densité comprise entre 1,1 et 1,2, les vitesses suivantes :

Du 1er au 2e	interrupteur.....	4876^{m}
Du 2e au 3e	»	4895^{m}

et, dans un autre essai,

Du 2e au 3e	interrupteur.....	4784m
»	»	4839
»	»	5394
	Moyenne.....	5006

Pour une densité de chargement d'environ 1,35, on a obtenu la vitesse

5512^{m} (1 expérience).

La vitesse croît donc encore avec la densité de chargement, toutes choses égales d'ailleurs.

Le premier nombre observé avec le plomb, dans des conditions comparables de diamètre et de densité, semble plus faible qu'avec l'étain, métal plus résistant. Mais les procédés employés pour fabriquer ces tubes ne permettent pas de garantir l'identité des diamètres intérieurs suffisamment pour autoriser une conclusion tout à fait certaine. Observons enfin que les chiffres obtenus avec l'amidon-poudre diffèrent peu de ceux du coton-poudre.

5° Nitromannite.

La nitromannite pulvérulente, comprimée, a été renfermée dans des *tubes de plomb* de 4^{mm} de diamètre extérieur, à la densité de chargement d'environ 1,5 (soit 1,58 et 1,53 dans deux déterminations). Elle a donné les vitesses suivantes :

Première expérience.

	m
Du 1er au 2e interrupteur.....	7043
Du 2e au 3e »	6779
Moyenne.....	6911
Du 3e au 4e interrupteur.....	6708
Du 4e au 5e »	7457
Moyenne.....	7082

Deuxième expérience.

	m
Du 1er au 2e interrupteur.....	6743
Du 2e au 3e »	7307
Du 3e au 4e »	6726
Du 4e au 5e »	7082
Moyenne.....	6965

Ces nombres sont beaucoup plus forts qu'avec le coton-poudre, ou l'amidon-poudre, pour des densités de chargement voisines.

Les diamètres exacts des deux tubes ci-dessus étaient :

Diamètre extérieur.....	$4^{mm},54$ et $4^{mm},38$
» intérieur.....	$2^{mm},42$ et $2^{mm},35$

Mais ce dernier diamètre peut varier, par suite des conditions de fabrication, d'une façon impossible à définir à l'avance.

La charge moyenne des tubes en nitromannite par mètre courant était de $6^{gr},95$. L'un des deux tubes avait 48^{m} de long, l'autre $52^{m},20$.

La nitromannite granulée a été introduite dans un tube semblable, à une densité de chargement plus forte, soit 1,9; le tube avait les dimensions suivantes : $3^{mm},99$ diamètre extérieur; 1,90 diamètre intérieur; longueur 29^{m}; charge par mètre courant $5^{gr},50$. Il a donné une vitesse de

	m
Premier intervalle.....	7302
Deuxième »	7768
Troisième »	8299
Quatrième »	7480
Moyenne.. ...	7705

Ainsi la vitesse augmente encore ici avec la densité de chargement.

C'est d'ailleurs la plus grande vitesse moyenne qui ait été observée.

6° Nitroglycérine.

La nitroglycérine liquide détone difficilement dans des tubes étroits et à basse température. Ainsi il a été impossible de la faire détoner dans des *tubes en plomb,* de dia-

mètre intérieur inférieur à 3^{mm}, par une température de 12° à 13° environ.

Dans des *tubes en plomb ou en métal anglais,* de 3^{mm} à 4^{mm} de diamètre intérieur et à la température ambiante de 14° environ, la détonation ne se transmettait qu'à faible distance quand les tubes étaient placés à l'ombre; mais elle se transmettait sur toute la longueur quand les tubes étaient restés pendant quelque temps exposés au soleil, lequel portait leur température vers 18° ou 20° environ. Cette différence paraît liée avec la viscosité croissante que le liquide prend, à mesure que sa température s'abaisse.

Dans ces conditions, on a observé avec 1 tube de plomb de 3^{mm} de diamètre intérieur :

Du 3e au 4e	interrupteur (25^{m}).....	1133^{m}
Du 4e au 5e	»	1486^{m}
	Moyenne.....	1310^{m}

18 *juin.* — Tube de *métal anglais,* 3^{mm} de diamètre intérieur :

		m
Du 2e au 3e	interrupteur.....	988
Du 3e au 4e	»	1032
Du 4e au 5e	»	1025
	Moyenne.....	1015

18 *juin.* — *Plomb,* 3^{mm} de diamètre intérieur :

		m
Du 1er au 2e	interrupteur.....	1219
Du 2e au 3e	»	1260
Du 3e au 4e	»	1457
Du 4e au 5e	»	1210
	Moyenne.....	1286

En employant des tubes de 6^{mm} de diamètre intérieur,

la détonation s'est propagée avec une vitesse de 1024^{m} et 1074^{m} par seconde.

La valeur la plus faible a été mesurée par un temps plus froid que la deuxième.

Dans une autre expérience, où l'on faisait usage d'un tube de *métal anglais* de 9^{mm} de diamètre intérieur; la vitesse a été trouvée de

1386^{m} en moyenne.

Rappelons enfin que M. Abel avait trouvé 1672^{m}, dans des conditions un peu différentes.

7° Dynamite.

Dans des tubes en *métal anglais* de 3^{mm} seulement de diamètre intérieur, remplis de dynamite n° 1 de Vonges, la vitesse de propagation a été trouvée comprise entre

2333^{m} et 2753^{m}.

Dans des tubes *en plomb* ou *en métal anglais*, de 6^{mm} de diamètre intérieur, elle a été trouvée comprise entre

1916^{m} et 3180^{m}.

La moyenne générale de ces valeurs est 2668^{m}.

La température extérieure paraît avoir influé sur la valeur de ces résultats plus que la variation du diamètre.

Rappelons encore que M. Abel a donné pour la dynamite, en traînées continues à l'air libre,

5928^{m} à 6566^{m}.

Il a opéré sur des cartouches de 30^{mm} de diamètre, mises bout à bout. Ces nombres sont beaucoup plus forts que les nôtres, sans doute à cause de la grande différence entre le diamètre du cylindre explosif.

On remarquera dans tous les cas que la détonation se propage beaucoup plus vite dans la dynamite que dans la nitroglycérine; circonstance qui paraît entrer en compte dans la diversité des effets explosifs de ces deux matières : la première étant la plus puissante dans les effets produits à l'air libre, tels que l'écrasement d'un petit bloc de plomb à l'aide d'une charge posée à sa surface. Au contraire, en vase clos, la nitroglycérine reprend son avantage; ce qui arrive, par exemple, lorsqu'on mesure la force d'un explosif par la grandeur de la chambre développée par son explosion au sein d'un bloc de plomb pesant 175^{kg} (*La force des matières explosives*, t. II, p. 138). La capacité produite à poids égal, par la nitroglycérine pure, surpasse alors d'un tiers celle de la dynamite à 75 centièmes.

8° Panclastite.

Les expériences avec la panclastite sont très difficiles, à cause de la volatilité du mélange, qui entre en ébullition et produit des bulles gazeuses dans l'intérieur des tubes et par suite donne lieu à des projections liquides.

Avec la panclastite au pétrole (essence minérale pesant 0,710 et acide hypoazotique, à volumes égaux) on a rempli par aspiration un *tube d'étain* de 5^{mm} de diamètre intérieur et de 25^{m} de longueur. Mais la détonation dans une première expérience s'est arrêtée au logement de la capsule; dans une deuxième expérience, elle ne s'est propagée que sur une longuenr de 5^{mm}, puis elle s'est affaiblie, de façon à ouvrir le tube sans le pulvériser sur les $0^{m},20$ suivants, et elle s'est arrêtée.

Dans d'autres cas, le tube s'est comporté comme s'il était rempli par un mélange de liquide et de bulles gazeuses en chapelet.

On a réussi cependant à mesurer une vitesse de transmission de

4685^{m},

pour le mélange fait à volumes égaux d'acide hypoazotique liquide et de sulfure de carbone, et contenu dans un *tube en plomb* de 3^{mm} de diamètre intérieur.

Dans une seconde expérience, faite dans des conditions analogues, on a obtenu, sur un tube long de $5o^{m}$, une vitesse de

$$5470^{m}$$

pour la première moitié du tube et de

$$6658^{m}$$

pour la longueur totale. Ces chiffres sont peu réguliers, sans doute à cause de la formation des bulles; mais en somme ils sont analogues à ceux du coton-poudre.

En résumé, d'après les expériences faites sur le coton-poudre principalement, la vitesse croît avec la densité de chargement.

Elle croît aussi avec le diamètre, du moins dans les limites des tubes très étroits de nos expériences.

Elle paraît encore augmenter avec la résistance de l'enveloppe (celle-ci étant pulvérisée par l'explosion).

Enfin des mesures comparatives, faites avec un tube de 200^{mm} très sinueux, et un autre tube pareil, mais rectiligne, ont donné sensiblement la même vitesse.

Ces expériences doivent être regardées comme surtout applicables à des conditions pratiques comparables à celles où elles ont été obtenues ; quoique les indications sur la corrélation entre la vitesse et la densité de chargement, ou la résistance des enveloppes, semblent conformes aux idées théoriques que l'on peut se faire sur la question.

Mais pour pousser plus avant, il faudrait opérer avec des tubes d'un calibre absolument régulier et susceptibles de résister à l'explosion. Peut-être y réussirons-nous en employant des tubes d'acier suffisamment résistants et des explosifs liquides plus fluides que la nitroglycérine.

1885

TABLE DES MATIÈRES,

TOME VI (6e SÉRIE).

Pages.

Détermination de l'ohm et de la valeur en colonne mercurielle; par MM. MASCART, F. DE NERVILLE et R. BENOIT. 5

Recherches sur les substitutions dans les méthylbenzines; par M. ALBERT COLSON..... 86

Sur l'acide trichloracétique; par M. A. CLERMONT..... 135

Préparation du cyanogène par voie humide et procédé analytique de séparation de ce gaz; par M. GEORGES JACQUEMIN..... 140

Mesure du pouvoir rotatoire magnétique des corps en unités absolues; par M. HENRI BECQUEREL..... 145

Synthèse d'hydrocarbures, d'acétones, d'acides, d'alcool, d'éthers, de quinones dans la série aromatique; par M. E. LOUISE..... 174

Étude de la formation des éthers trichloracétiques; par M. A. CLERMONT..... 241

Pouvoir calorifique du gaz d'éclairage; par M. AIMÉ WITZ. 256

Recherches expérimentales sur la force électromotrice des piles à un seul liquide formé par des dissolutions salines; par M. B.-C. DAMIEN..... 289

Du doundaké ou quinquina africain et de la doundakine; par MM. ÉDOUARD HECKEL et SCHLAGDENHAUFFEN..... 313

Expériences hydrodynamiques; par M. C. DECHARME.... 329

Sur l'emploi des écrans diffusants en photométrie; par M. A. CROVA..... 342

Pages.

Recherches sur le fluorure phosphoreux; par M. BERTHELOT..... 358

Sur les éthylbenzines chlorées. — Méthodes de préparation. — Benzines chlorées; par M. ISTRATI..... 367

Sur les éthylbenzines chlorées. — Éthylbenzines monochlorées; par M. ISTRATI 395

Sur la préparation et les propriétés du trifluorure de phosphore; par M. H. MOISSAN..... 433

Action du chlore, du brome et de l'iode sur le trifluorure de phosphore; par M. H. MOISSAN..... 468

Sur les éthylbenzines chlorées. — Éthylbenzines polychlorées; par M. ISTRATI..... 475

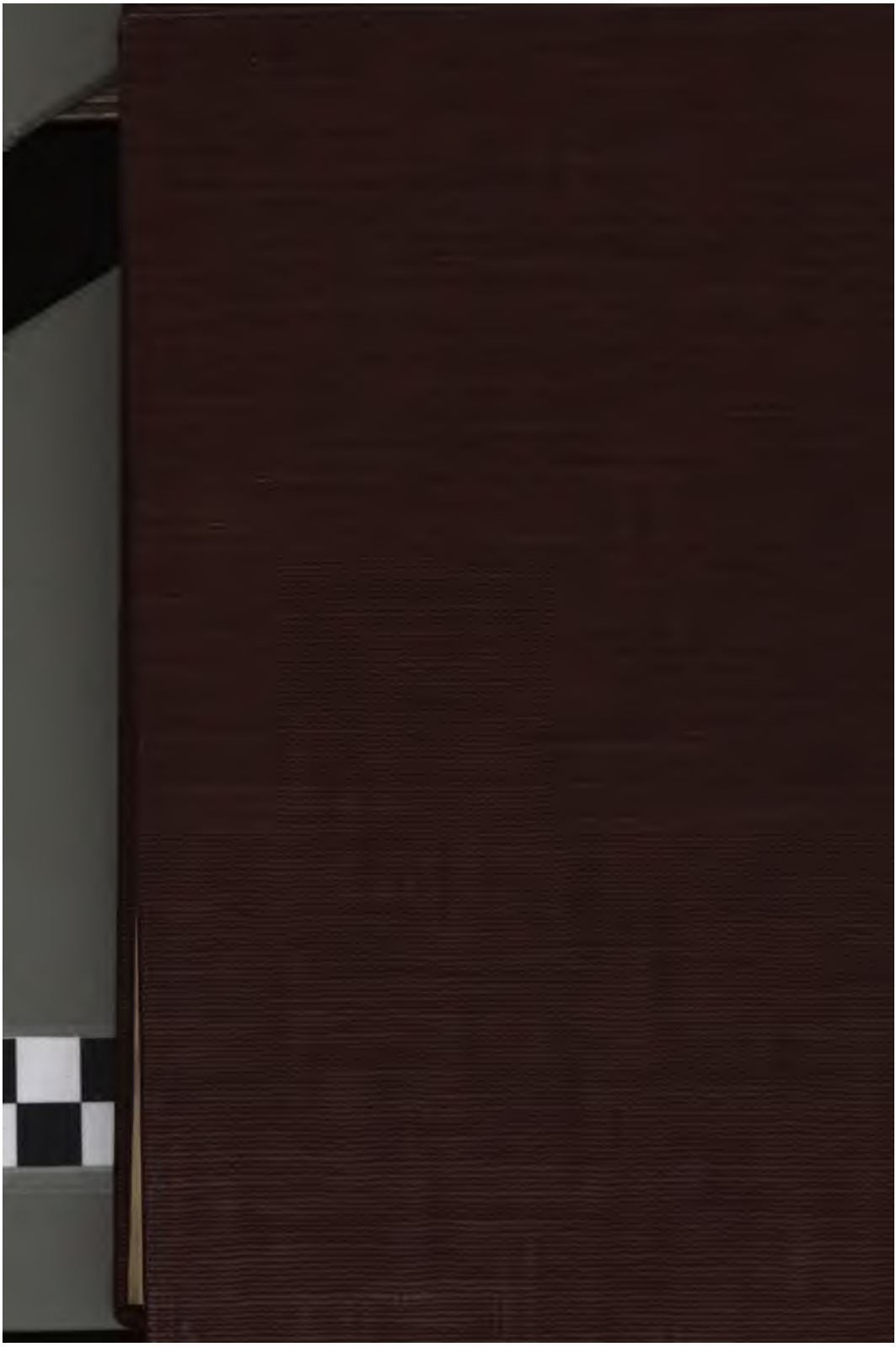
Sur la neutralité chimique des sels et sur l'emploi des matières colorantes dans le dosage des acides; par M. BERTHELOT..... 506

Comparaison photométrique des lumières de teintes différentes; par M. A. CROVA..... 528

Nouvelle méthode pour mesurer la chaleur de combustion du charbon et des composés organiques; par MM. BERTHELOT et VIEILLE..... 546

Sur la vitesse de propagation de la détonation dans les matières explosives solides et liquides; par M. BERTHELOT. 556

Table des matières du tome VI de la 6e série..... 575

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME VI (6e SÉRIE).

10869 Paris. — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, quai des Augustins, 55.